

# **FLOTATIA**

**Paraschiv Ilie**



**Editura  
Tehnică**

Dr. ing. Paraschiv Ilie

# FLOTAȚIA

VOL. 1

**Baze teoretice și reactivi**



EDITURA TEHNICĂ  
BUCUREȘTI – 1989

Lucrarea este elaborată în două volume care cuprind cinci părți.

Volumul 1 tratează în două părți *bazele teoretice ale flotației*, cu fazele componente ale tulburării de flotație și influența particularităților genetice și structurale ale mineralelor asupra flotabilității lor și *reactivii de flotație*.

Volumul 2, împărțit în trei părți, cuprinde *mașini de flotație, utilaje și aparate auxiliare, tehnologia procesului de flotație* cu factorii ce influențează flotația, scheme de flotație și conducerea acestora și *practica flotației substanțelor utile*, care tratează flotația substanțelor minerale apolare, a minereurilor oxidice și sulfido-oxidice de metale neferoase, a oxizilor și silicaților și a sărurilor solubile.

Lucrarea se adresează inginerilor, tehnicienilor și maștrilor din domeniul preparării substanțelor minerale utile (producție, cercetare, proiectare și învățămînt). De asemenea, este utilă studenților și elevilor din învățămîntul superior și mediu de specialitate.

## PREFAȚĂ

Flotația este procedeul de concentrare a mineralelor utile prin separarea lor de cele sterile, folosind diferența ce există între capacitatea acestora de a fi umectate. Spre deosebire de alte procedee de concentrare, care se bazează pe fenomene relativ simple și ușor de măsurat, flotația se realizează printr-un complex de fenomene fizico-chimice și hidrodinamice ce se influențează reciproc și care sînt greu măsurabile [1, 2].

Succesul flotației este condiționat de hidrofobitatea diferită a mineralelor, hidrofobitate naturală care în majoritatea cazurilor se dovedește insuficientă, pentru separare fiind necesară modificarea ei.

Prin flotație, folosind diverși reactivi, deosebirile superficiale ale mineralelor pot fi schimbate, amplificate. Acest fapt împreună cu posibilitatea de separare a granulelor fin măcinate au făcut ca în prezent mineralele ce conțin plumb, cupru, staniu, nichel cobalt, aur, sulf, arsen, stibiu, litiu, beriliu, wolfram, moliбden, germaniu, crom, titan, fier, uran, tantal, niobiu, zirconiu, fosforite, apatită, cărbune, grafit și alți componenți utili din materia primă minerală să se extragă prin flotație.

Procedeul actual de flotație, dezvoltat mai intens în ultimii 50—60 de ani, a parcurs trei etape de dezvoltare: flotația în ulei, flotația peliculară și flotația cu spumă. Dintre acestea numai flotația cu spumă și-a găsit aplicare industrială.

Acest procedeu, combinat cu dozajul reactivilor de flotație apăruiți ulterior, a pus bazele actualului procedeu de flotație cu spumă.

Teoria flotației, ca și teoria altor discipline aplicative, se află în perioada cînd analiza datelor experimentale, pe lîngă folosirea noțiunilor de bază din chimia și fizica clasică, necesită aplicarea noilor descoperiri din domeniul teoriei corpului solid, a chimiei fizice, a teoriei forțelor superficiale.

S-au definit noțiunile teoretice ale proceselor chimice, fizico-chimice și fizice ale procesului de flotație; teoria de formare a fazei gazoase disperse, a acțiunii elementar de flotație. Se folosește un cîmp larg de metode de cercetare — de la analiza chimică la spectrele de infraroșu a compuşilor superficiali.

Sarcina principală actuală a cercetărilor teoretice din domeniul flotației este de a trece de la aprecieri calitative și interpretări statistice la analiza cantitativă funcțională, pe baza teoriei unice a flotației, care să cuprindă toate sub-procese determinate ale rezultatelor flotației.

Pentru unele tipuri de substanțe utile, dezvoltarea teoriei este etapă obligatorie în obținerea de indicatori superiori. Cerințele tot mai mari de materii prime minerale (silicați, oxizi, carbonați) ale diferitelor ramuri industriale, scăderea conținuturilor în elemente utile ale acestora, precum și calitatea din ce în ce mai riguroasă impusă de consumatori necesită realizarea — prin operațiunile de preparare — a unei separări cît mai selective între minerale cu compo-



ziii chimice și structuri adesea foarte asemănătoare. Creșterea continuă a necesarului de metale și alte substanțe minerale utile a condus, în ultimele decenii, la epuizarea zăcămintelor bogate. Valorificarea minereurilor sărace a impus perfecționarea procedeelor de concentrare, astfel încît aspectele economice să favorizeze exploatarea acestora. În acest caz, s-a constatat că pentru a obține o tonă de concentrat, volumul de masă minieră crește continuu.

Din literatura de specialitate rezultă că, la unele metale, raportul dintre conținutul de metal în minereu (%) și conținutul de metal în concentrat (%) se prezintă astfel: Pb 0,5—3/30 — 73; Zn 1—4/45—56; Cu 0,3—1,5/15—40; Mo 0,05—0,5/47—50; Sn 0,6—1,0/40—60; Mn 15—20/25—50.

O situație similară se prezintă și în cazul valorificării cărbunilor cocsificabili, respectiv:  $25 \div 50/8 \div 9$  cenușă, în brut față de concentrat. Realizarea acestui grad de îmbogățire a fost posibil numai prin aplicarea și perfecționarea continuă a procedurii de concentrare prin flotație.

Flotația are rol de avangardă în mineralurgia substanțelor minerale utile și se extinde la separarea produselor metalurgice, cenușilor de termocentrală, produselor chimice, epurarea apelor, separarea sărurilor și chiar a bacteriilor. Se află în stare de asimilare ori extindere noi procedee de flotație: separarea în spumă, electroflotația, flotația ionilor ș.a. Tendințele principale de dezvoltare sînt în principal legate de creșterea selectivității de separare și creșterea domeniului de granulație a mineralelor separate prin flotație.

Se extinde folosirea combinațiilor de reactivi, aparținînd frecvent grupurilor funcționale diferite. Perfecționarea continuă a regimului de reactivi prin folosirea celor specifici, selectivi, conduce la reducerea consumului lor, la creșterea extracției și a calității produselor. Diversificarea sortimentelor de reactivi crește eficiența tehnico-economică a flotației. Problema sintezei reactivilor noi, eficienți va figura și în viitor printre principalele căi de dezvoltare a flotației. Mutații deosebite au loc și în domeniul mașinilor de flotație. Mașinile de flotație de tip coloană, mașinile pneumomecanice și pneumatice de volum mare își arată avantajele productive ca și indicatori tehnico-economici. Se asimilează noi mașini de flotație pentru tratarea apelor reziduale, precipitatelor și fracțiilor ultrafine.

Se extinde controlul automat al procesului inclusiv automatizarea în scopul optimizării procesului, obținerii randamentelor maxime.

Sarcinile actuale ale economiei noastre naționale impun creșterea producției de cărbune și minereuri, extragerea complexă și cît mai completă a tuturor substanțelor minerale utile folosind cele mai eficiente procedee cunoscute în mineralurgie.

Problemele multiple puse industriei extractive nu pot fi rezolvate fără cunoașterea științifică a principalelor procedee de prelucrare și concentrare în cadrul cărora rolul preponderent îl are flotația. Pentru a răspunde acestui scop în prezenta lucrare, primă de acest gen din țară, se încearcă concentrarea, prelucrarea și sistematizarea materialelor din acest domeniu, se insistă asupra cunoașterii fenomenelor fizico-chimice care stau la baza procedurii de flotație, se prezintă reactivii, utilajele și tehnologiile specifice practicate la extracția diferitelor substanțe utile.

Un accent deosebit se pune pe ultimele realizări în domeniu, se insistă asupra tehnologiilor de valorificare complexă a materiilor prime și asupra noilor domenii de aplicare ale flotației. Menirea lucrării este de a prezenta cele mai avansate tehnologii de flotație a mineralelor și altor substanțe utile.

Autorul

# Cuprins

## Prefață

<i>Partea întâi. BAZELE TEORETICE ALE FLOTAȚIEI</i> . . . . .	7
1. Fazele componente ale turburelii de flotație . . . . .	7
1.1. Noțiuni generale despre fazele turburelii de flotație . . . . .	7
1.2. Umectarea și actul elementar de flotație . . . . .	11
1.3. Fenomene electrice între faze . . . . .	15
1.4. Adsorbția substanțelor solubile prezentate în turbureală, acțiunea lor cu mine- ralele . . . . .	19
2. Influența particularităților genetice și structurale ale mineralelor asupra flotabilității lor . . . . .	23
2.1. Neomogenitatea suprafeței mineralelor . . . . .	23
2.2. Substituirii izomorfe în rețeaua cristalină a mineralelor . . . . .	30
2.3. Influența prezenței comune a mineralelor în minereu asupra acțiunii cu apa și oxigenul și asupra flotației lor. . . . .	32
3. Mineralizarea bulelor de aer . . . . .	35
3.1. Termodinamica adeziunii particulei minerale la bula de aer . . . . .	35
3.2. Cinetica formării complexului mineral — bula de aer . . . . .	38
3.3. Adeziunea particulelor minerale la bula de aer, formele agregatelor particulelor de mineral și bulelor de aer . . . . .	41
3.4. Flotabilitatea mineralelor de diferite dimensiuni . . . . .	45
3.5. Coalescența particulelor minerale în turbureală . . . . .	55
3.6. Probabilitatea și cinetica procesului de flotație . . . . .	57
3.7. Producerea spumelor pentru flotație . . . . .	65
<i>Partea a doua. REACTIVI DE FLOTAȚIE</i> . . . . .	73
4. Clasificarea și formele de acționare a reactivilor de flotație . . . . .	73
4.1. Clasificarea reactivilor de flotație . . . . .	73
4.2. Formele de acționare a reactivilor cu suprafața mineralelor și bulelor de aer . . . . .	75
5. Reactivi spumânți . . . . .	79
5.1. Proprietățile spumantilor și mecanismul lor de acționare . . . . .	79
5.2. Clasificarea reactivilor spumânți . . . . .	87
5.2.1. Reactivi spumânți acizi . . . . .	87
5.2.2. Reactivi spumânți neutri . . . . .	88
5.2.3. Reactivi spumânți bazici . . . . .	94
5.2.4. Noi reactivi spumânți . . . . .	94
6. Reactivi colectori . . . . .	96
6.1. Clasificare și generalități privind mecanismul de acționare . . . . .	96
6.2. Colectori sulfhidrilici . . . . .	110

6.3. Colectorii oxihidrilici . . . . .	130
6.3.1. Acizi carboxilici și sărurile lor . . . . .	130
6.3.2. Alchilsulfați, alchilsulfonați, alchilfosfați . . . . .	138
6.3.3. Colectorii ce formează combinații complexe . . . . .	143
6.4. Colectorii cationici . . . . .	145
6.5. Colectorii apolari și cu compoziția nedefinită . . . . .	149
6.6. Colectorii cu compoziție necunoscută sau cu acțiune slab studiată . . . . .	152
<b>7. Reactivi modifikatori . . . . .</b>	<b>156</b>
7.1. Clasificare și generalități privind mecanismul de acționare. . . . .	156
7.2. Activanți și acțiunea activantă a reactivilor modifikatori . . . . .	158
7.3. Depresanți și acțiunea depresantă a reactivilor modifikatori . . . . .	169
7.4. Acțiunea reactivilor modifikatori ai pH-ului mediului de flotație. . . . .	209
7.5. Alți reactivi modifikatori . . . . .	211

## 1. FAZELE COMPONENTE ALE TULBURELII DE FLOTAȚIE

### 1.1. Noțiuni generale despre fazele tulburelii de flotație

Tulbureala de flotație este formată din particule minerale solide, apă și aer. Procesul de flotație este rezultatul fenomenelor ce decurg la interfața fazelor solidă, lichidă și gazoasă.

Înșușirile fiecărei din aceste faze influențează rezultatul flotației.

**Faza lichidă** poate fi diferită, însă de regulă se folosește apa. Procesele de aderare a mineralelor la bula de aer, însușirile fizico-chimice ale suprafeței mineralelor și ale reactivilor folosiți sînt în strînsă legătură cu însușirile apei.

Moleculele apei acționează cu alte molecule precum și între ele. Apa are o mare constantă dielectrică,  $D = 81$ . Datorită acestui fapt multe substanțe sub acțiunea dipolilor apei se dizolvă, disociază în ioni și se hidratează. Hidratația diferiților ioni are loc conform figurii 1.1.

La dizolvarea mineralelor, energia de hidratare este mai mare decît energia rețelei mineralului fapt ce conduce la trecerea în soluție a ionilor

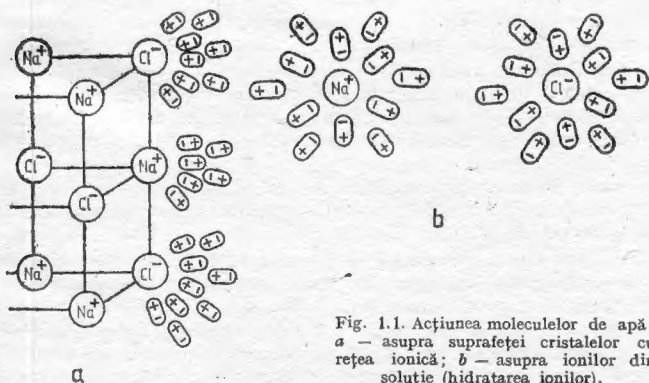


Fig. 1.1. Acțiunea moleculelor de apă:  
a — asupra suprafeței cristalelor cu  
rețea ionică; b — asupra ionilor din  
soluție (hidratarea ionilor).

componentei ai rețelei. Dizolvarea în apă a diverselor minerale depinde de natura acestora. Formarea învelișului de hidrați în jurul moleculei este determinat de polarizabilitatea ei. Moleculele polare se hidratează pe cînd cele apolare au o hidratare redusă.

Moleculele ce conțin grupe polare și apolare (eteropolare) se hidratează în mod diferit.

Hidratarea este un proces exotermic, cantitatea de căldură degajată caracterizînd lucrul mecanic de umețare și tăria de fixare a apei la suprafața mineralelor.

Mineralele se dizolvă atunci cînd energia de hidratare depășește energia rețelei cristaline.

Viteza de dizolvare este în funcție de natura mineralelor, temperatura turburelii, intensitatea agitării, suprafața specifică a granulelor minerale și compoziția ionică a apei. Dacă soluția conține ioni asemănători cu cei ai mineralului atunci solubilitatea scade.

Moleculele apei disociază în soluție formînd ioni  $H^+$  (cationi) și  $OH^-$  (anioni).  $I = [H^+][OH^-]$ , produsul ionic al apei este de  $10^{-14}$  la  $t = 22^\circ C$ .

Logaritmul negativ al concentrației ionilor de hidrogen se numește  $pH$  — valoare ce are o deosebită însemnătate în procesul de flotație.

În flotație se folosește apă naturală în care sînt prezenți diferiți ioni de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , precum și ioni de metale grele: cupru, plumb, zinc, fier ș.a. În funcție de influența ce o au asupra tehnologiei de flotație, ionii prezenți în apă pot fi indiferenți ori cu acțiune specifică.

Caracteristica de indiferenți este relativă. Astfel, la prepararea mineureurilor de cupru ori cu sulfuri polimetalice nu s-a constatat influența ionilor de  $K^+$  și  $Na^+$ , pe cînd în situația flotației feldspaților cu acizi grași prezența acestora degajează procesul. Anionii  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  ș.a. au influență slabă asupra flotației mineureurilor polimetalice.

Impuritățile cu acțiune specifică sînt în primul rînd cele ce determină  $pH$ -ul, care trebuie în mod riguros controlat. Prezența ionilor de calciu și magneziu conferă apei duritate. Deosebim duritate temporară și permanentă, pentru flotație fiind importantă cea permanentă reprezentată de cloruri, silicați, sulfati de calciu și magneziu.

În țara noastră duritatea apei se exprimă cu ajutorul gradului german de duritate, care reprezintă 10 mg  $CaO$  la 1 l de apă.

Dacă duritatea apei nu depășește 8 grade, o asemenea apă este bună pentru flotație, în caz contrar la folosirea drept colector a acizilor grași duritatea excesivă conduce la creșterea consumului de colector și deranjarea selectivității procesului datorită activității flotației mineralelor de gangă.

Uneori pentru flotație se folosește apă de mină care conține cantități importante de  $SO_4^{2-}$  și ioni de metale grele precum și șlamuri care dereglează procesul de flotație.

Pe lîngă săruri anorganice și alte substanțe, în apă se solubilizează gaze în conformitate cu legea lui Henry, respectiv proporțional cu presiunea parțială a gazului asupra lichidului.

Gazul dizolvat în apă totdeauna tinde să atingă echilibrul corespunzător presiunii sale parțiale, adică pentru apa în contact cu atmosfera — cu presiunea parțială a gazului în atmosferă. Procesele de dizolvare

și absorbție a gazelor de către apă decurg lent. Ca să ajungă la echilibru, cu presiunea sa parțială în atmosferă, conținutului de gaze în apă îi trebuie un timp determinat, durată ce poate fi scurtată prin agitare. Acest fapt are o importanță deosebită pentru flotație.

Toate substanțele dizolvate în apă într-o măsură ori alta influențează flotația.

**Faza solidă — mineralele.** Comportarea mineralelor în procesul de flotație este determinată de structura lor. Prin structură înțelegem repartizarea spațială a atomilor, ionilor ori moleculelor cristalului.

Asupra însușirilor de flotație a mineralelor o influență deosebită o are structura cristalelor care determină compoziția suprafeței granulelor, direcțiile de fracturare sau clivaj, respectiv măcinabilitatea lor.

Gaudin [3] a clasificat mineralele după flotabilitate luând în considerare prezența concomitentă pe suprafața mineralelor a electronilor de valență, a unor atomi vecini și prezența sarcinilor la atomi și grupe de atomi, arătând că flotabilitatea naturală a mineralelor este influențată de existența unor suprafețe produse prin fracturare sau clivaj, fără ruperea legăturilor interatomice sau a altor legături în afară de cele reziduale (de tip van der Waals). Lipsa flotabilității corespunde cazului când toate suprafețele produse pe cale naturală prezintă legături ionice în cantități mai mari decât o anumită valoare limită.

Gaudin împarte cristalele din punctul de vedere al flotabilității în cristale atomice și molecule care posedă legături reziduale (cristale formate din atomi și molecule între care apar legături van der Waals), cristale metalice, care au structură infinită, constituită din rețele de cationi printre care circulă electroni, cristale ionice, care posedă, de asemenea, structuri infinite formate prin asocierea anionilor și cationilor și cristale combinate în care se combină legături covalente și reziduale pentru a da structuri infinite în una, două sau trei dimensiuni.

Suprafețele cristalelor care conțin legături reziduale sînt neionice și practic sînt indiferente la adeziunea apei sau aerului, ceea ce face ca în contact simultan cu aceste faze să formeze un unghi de contact diferit de zero. Cristalele care conțin legături ionice sau metalice au preferință pentru faza apoasă și dau un unghi de contact apropiat de zero.

Cristalele complexe care posedă legături de hidrogen sau cele care posedă legături covalente și moleculare sau de alt tip pot avea suprafețe naturale atît ionice cît și moleculare.

Cristalele moleculare ale unor substanțe organice, sulful, realgarul, oxizii de arsen flotează ușor. Substanțe anorganice în formă de foițe (acidul boric, grafitul, talcul, porfilitul, oxidul mercuric) sînt de asemenea flotabile, în timp ce alte substanțe anorganice foioase, cum sînt mica, argila, cloritele, nu posedă flotabilitate. Lipsa de flotabilitate a acestora din urmă se datorește faptului că suprafețele de clivaj posedă legături ionice, spre deosebire de prima grupă care nu conține astfel de legături decât într-o proporție redusă.

Dacă granulele minerale ar avea o structură cristalină ideală, problema flotabilității ar putea fi ușor rezolvată avînd în vedere faptul că majoritatea mineralelor posedă proprietăți semiconductoare, deci capacitatea lor de absorbție ar putea fi dirijată. În practică însă lucrăm cu minerale care în mod normal nu sînt constituite din cristale ideale, rețelele



lor prezentînd imperfecţiuni ale periodicităţii alternanţei dintre nodurile anionice şi cationice, pot include atomi superstoichiometrici, impurităţi atomice, incluziuni de minerale, dislocaţii, ceea ce face ca suprafeţele lor să fie eterogene la fel ca şi energia lor.

Starea energetică a mineralului este determinată de *nivelul Fermi* al electronilor aparţinători mineralului. Dacă nivelul Fermi este ridicat, transferul de electroni se desfăşoară către faza lichidă, la nivel scăzut transferul se produce de la faza lichidă către suprafaţa mineralului, ceea ce conduce la mărirea cantităţii de ioni absorbiţi de către mineral. Acest fapt prezintă o importanţă deosebită deoarece valoarea nivelului Fermi poate fi modificată atît prin folosirea de reactivi cît şi prin procedee fizice (mărire temperatură, iradiere, bombardare cu ioni sau electroni, sub acţiunea cîmpurilor electrice, prin modificarea fineţei de măcinare etc.)

Transferul de electroni pe suprafaţa solid-lichid mai este determinat şi de concentraţia de electroni liberi ( $n$ ) sau de goluri pozitive ( $p$ ) şi raportul dintre aceştia. Reactivii anionici vor fi puternic adsorbiţi dacă se produce un transfer de electroni de la anion către reţeaua cristalului. Transferul se va produce evident către nodurile cationice ale reţelei şi în locurile în care se găsesc goluri de electroni în reţea.

Schimbările izomorfe ce au loc în procesul de formare a mineralelor de asemenea afectează comportarea acestora în flotaţie. În aceste schimbări, reţeaua cristalină rămîne neschimbată, are loc însă frecvent intrarea în reţea a unui ion cu valenţa superioară în locul unuia cu valenţă mai mică, înlocuire ce conduce la creşterea energiei reţelei, a energiei de suprafaţă şi la reducerea solubilizării.

Impurităţi izomorfe se constată la multe minerale. Spre exemplu în blendă ionul de zinc frecvent este înlocuit prin ionul fier; în wolframit ionul de fier este înlocuit prin ionul mangan; în apatită ionul calciu este înlocuit prin pămînturi rare; impuritatea izomorfă influenţează într-o măsură importantă flotaţia.

Este cunoscută flotabilitatea diferită a blendelor în funcţie de conţinutul de fier, iar prezenţa chiar a unor cantităţi reduse de ioni de cupru în blende creşte flotabilitatea acestora.

Asupra flotaţiei au influenţă negativă impurităţile mecanice prezente în minerale sub formă de incluziuni disperse; concreşterile reciproce de minerale, care nu pot în întregime să fie dezasociate în procesul de măcinare, motiv pentru care suprafaţa rezultată se prezintă sub formă de microsectoare, care se vor comporta diferit în contact cu reactivii de flotaţie; peliculele formate la suprafaţa mineralelor din zona de oxidare, ca urmare a înlocuirii spre exemplu a sulfurilor cu oxizi; şlamurile ce se formează în zona de oxidare; peliculele formate ca urmare a îmbogătirii secundare a mineralelor în zona de oxidare, cum ar fi spre exemplu sulfuri secundare de cupru pe pirită, covelină pe blendă; pelicule groase ori substituiri totale ale unor minerale cu altele, ce au loc datorită circulaţiei în zăcămint a soluţiilor pe durate de ordinul perioadelor geologice.

**Faza gazoasă.** Aerul constituie parte componentă a turburelii de flotaţie. Dintre componenţii aerului  $O_2$  şi  $CO_2$  se dizolvă cel mai bine, rolul principal în chimismul procesului de flotaţie revenindu-i oxigenului, a cărui acţiune de exemplu în cazul sulfurilor constituie condiţie obligatorie pentru decurgerea procesului, fiind însă necesară o acţiune de scurtă durată, care să permită apariţia unor valenţe libere capabile să acţioneze cu reactivii.

Solubilitatea aerului este în funcție de presiunea parțială, temperatură și concentrația din soluție a altor componente. După *legea lui Henry*

$$C = KP$$

în care  $P$  este presiunea parțială a aerului din bulă,  
 $K$  — constanta ce depinde de proprietățile gazului și de temperatură;  
 $C$  — concentrația aerului dizolvat în faza lichidă.

Presiunea în bulă se mai determină și din relația:

$$P = P_1 + \frac{2 \sigma_{a,l}}{R_{min}}$$

în care:  $P_1$  este presiunea în lichidul ce înconjoară bula;

$\sigma_{a,l}$  — tensiunea superficială la interfața aer — lichid;

$R_{min}$  — raza minimă a bulei,

$$R_{min} = \frac{2 \sigma_{a,l}}{P - P_1}$$

unde  $P - P_1$  este diferența de presiune.

Din relația de mai sus rezultă că pentru formarea de bule mici este necesară reducerea tensiunii superficiale la interfața aer — lichid ( $\sigma_{a,l}$ ) și creșterea diferenței de presiune  $P - P_1$ . Bulele de aer din turbureala de flotație au un înveliș de apă cu tensiunea superficială  $\sigma_{a,l}$ . Acest înveliș este elastic și stabil mecanic, în special cind în turbureală se dozează și substanțe tensioactive. În interiorul bulei se crează un excedent de presiune

$$P = \sigma_{a,l} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

unde:  $R_1$  și  $R_2$  sint razele curburii a două secțiunii principale a bulei.

La ciocnirea a două bule de aer cu razele  $r_1$  și  $r_2$  pelicula de lichid dintre ele intră sub excedent de presiune și dacă ea nu suportă această presiune, bulele se vor contopi.

Posibilitatea contopirii (coalescenței) bulelor depinde de diferența presiunilor din ele, adică

$$\Delta P = 2 \sigma_{a,l} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Probabilitatea contopirii bulelor de același diametru este mică, de aceea în turbureală majoritatea bulelor au același diametru.

## 1.2. Umetizarea și actul elementar de flotație

Flotația are loc în faza apoasă, apa fiind în contact permanent cu suprafața mineralelor provoacă dizolvarea parțială a acestora.

Apa formează la suprafața mineralelor un înveliș de hidrați a cărei grosime și structură este în funcție de însușirile fizico-chimice ale supra-

feței minerale și care exprimă umectarea acesteia. Cu cât umectarea este mai redusă cu atât flotația decurge mai bine.

Produsele de dizolvare a unor minerale pot acționa asupra straturilor superficiale a altor minerale, acționează cu reactivii folosiți pentru flotație, influențând într-o măsură ori alta mersul și rezultatele flotației.

Acționarea suprafeței mineralelor în raport cu apa și reactivii de flotație este determinată de starea energetică a suprafeței, de atomii (ionii) de la suprafața rețelei mineralului și care dispun de energie liberă, spre deosebire de cei din volumul rețelei a căror energie se consumă în interacțiunea cu atomii (ionii) vecini.

Energia liberă superficială este determinată de lucrul mecanic ce trebuie cheltuit pentru formarea  $1 \text{ m}^2$  de suprafață nouă ( $\text{J/m}^2$ ).

În flotație, pe lângă energia liberă superficială, importanță deosebită o are și atracția reciprocă a ionilor și moleculelor lichidului (apei), numită *coeziune* și exprimată prin lucrul mecanic ( $\text{erg/cm}^2$ ) necesar pentru ruperea unei coloane de lichid cu secțiunea de  $1 \text{ cm}^2$ , în două coloane de aceeași secțiune.

Atracția reciprocă a două faze (de exemplu: apă și mineral) ce are loc la interfață, se numește *adeziune*. Atracția manifestată de o fază asupra alteia prin interfață, necesită un consum de energie echivalent cu cel necesar pentru separarea acestor faze. Acest lucru mecanic raportat la suprafața de separație ( $\text{erg/cm}^2$ ), numit lucru mecanic de adeziune, este egal cu suma energiilor superficiale a ambelor faze, minus energia superficială a interfeței.

În cazul adeziunii dintre apă și mineral lucrul mecanic de adeziune va fi:

$$W = \sigma_{l,a} + \sigma_{m,a} + \sigma_{m,l}$$

unde  $\sigma_{l,a}$ ,  $\sigma_{m,a}$ ,  $\sigma_{m,l}$  sînt tensiunile superficiale la interfețele lichid-aer, mineral-aer și mineral-lichid.

Condiția principală pentru ca apa să ude suprafața mineralului este ca lucrul mecanic de adeziune dintre apă și mineral să fie mai mare decît lucrul mecanic de coeziune al moleculelor apei.

Primul stadiu de acțiune moleculară a apei cu suprafața mineralului este udarea acestuia de către apă.

Ca măsură a udabilității se folosește valoarea unghiului de contact  $\Theta$  dat de relația Young — Laplace

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{m,a} - \sigma_{m,l}}{\sigma_{l,a}}$$

Corpurile hidrofile au un unghi de contact  $\Theta$  mai mic de  $90^\circ$ , iar cele hidrofobe mai mare de  $90^\circ$ . Importanța gradului de hidrofilie asupra flotabilității mineralelor rezultă clar din analiza termodinamică a procesului de adeziune. În mod teoretic se poate arăta [1] că adeziunea bulelor la suprafața granulelor se produce spontan cînd este îndeplinită condiția:

$$\sigma_{l,a} (1 - \cos \Theta) \geq 0$$

Din relația de mai sus se constată că flotația se produce cu atît mai bine cu cît unghiul de contact are o valoare mai aproape de  $180^\circ$ . Cînd are loc udarea totală a mineralului, unghiul de contact este egal cu  $0^\circ$

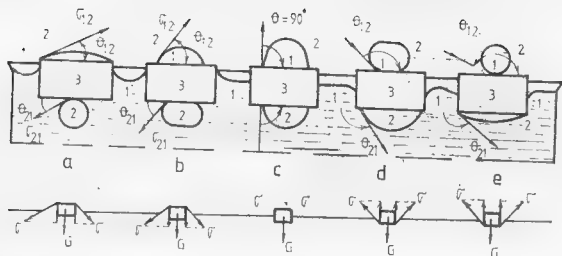


Fig. 1.2. Umețarea mineralelor în prezența apei și aerului: 1 — picătură de apă; 2 — bulă de aer; 3 — particula minerală.

și  $\cos \Theta = 1$ , iar în situația hidrofobiei totale  $\Theta = 180^\circ$  și  $\cos \Theta = -1$ . Cu cât este mai mare valoarea unghiului de contact, cu atât mai redusă este umețarea corpului solid cu apa. Pornind de la aceasta,  $\cos \Theta$  este considerat grad de umețare și se notează cu  $B$ :  $\cos \Theta = B$ .

Dacă hidrofilia totală poate avea loc, hidrofobie totală nu există deoarece o oarecare adeziune totală există între două faze în contact. În flotatie cînd acționează trei faze: aer, apă, mineral, schematic se pot prezenta următoarele situații de fixare a mineralelor cu grad diferit de umețare [4.]

În apă se introduc minerale pe a căror suprafață șlefuită se toarnă de sus picătura de apă 1, iar de jos (sub suprafața mineralului în faza apoasă) se introduc bulele de aer 2 (fig. 1.2).

În figura 1.2, *a* este prezentat mineralul cu umețare aproape totală. Picătura de apă se întinde pe întreaga suprafață și unghiul de contact  $\Theta$  este apropiat de 0, adică  $\Theta \approx 0$  și  $\cos \Theta \approx 1$ . Corpurile astfel umețate se numesc hidrofile.

Bula de aer 2 introdusă sub apă la șliful mineral fie nu va îndepărta de loc apa, fie va ocupa pe suprafața acestuia o suprafață foarte mică, formînd un perimetru trifazic. În cazul cînd  $\Theta = 90^\circ$  (fig. 1.2, *c*), forțele de flotatie sînt îndreptate sub un vector perpendicular cu șliful mineral. În acest caz  $B = \cos \Theta = 0$ , adică ne aflăm în punctul de trecere denumit de inversie.

La figura 1.2, *d* și *e* se prezintă o creștere a unghiului de contact, adică  $\Theta > 90^\circ$ , deci ne aflăm în situația cînd umețarea cu apă este mai redusă comparativ cu acoperirea cu aer. Cînd avem  $90^\circ < \Theta < 180^\circ$ , corpurile solide sînt considerate ca parțial hidrofobe.

Tot în figura 1.2 în partea de jos, se prezintă comportarea granulelor minerale de formă cubică.

În fig. 1.2, *a*, *b* și *c* rezultă forțe de flotatie direcționate în jos similar cu forța de greutate  $G$ , situație în care nu are loc flotatie. În figura 1.2, *d* și *e* forțele de flotatie sînt direcționate în sus — contrar forțelor de greutate, situație în care granulele de dimensiuni mici nu se scufundă ci vor pluti (vor flota).

Flotatia granulelor minerale are loc la unghiuri sub  $90^\circ$ , uneori chiar cu valori de 1 — 2°.

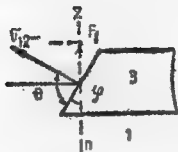


Fig. 1.3. Unghiul de contact  $\theta$  și unghiul formei  $\varphi$ .

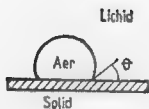


Fig. 1.4. Fenomene de histerezis:  
 $\theta$  — unghiul de echilibru;  
 $\theta_1$  — unghi de avans;  
 $\theta_2$  — unghi de retenție ( $\theta_1 < \theta < \theta_2$ ).

În realitate, majoritatea mineralelor au forme neregulate, cu înclinări ale suprafețelor laterale în raport cu axa verticală (fig. 1.3).

În acest caz la unghiul de contact  $\theta < 90^\circ$  (dar la  $\theta + \varphi > 90^\circ$ ) direcția vectorului  $F_1$  nu va fi în jos ci în sus, adică contrar forței de greutate și deci granula minerală cu  $\theta < 90^\circ$  va flota.

Unghiul  $\varphi$  este numit unghiul formei, generat de neregularitatea formei granulelor.

Valoarea forței de flotație și posibilitatea de flotație (după P.A. Rebinder) este determinată de valoarea  $B$  ce depinde de natura moleculară a suprafeței solidului [5], adică de gradul de pregătire a acesteia pentru flotație (determinat prin valoarea unghiului de contact). Capacitatea de flotație a granulelor minerale de formă neregulată, cu colțuri, este determinată de constanta de flotație  $F = \sigma_{l,a} (1 - B)$ .

Pe suprafața orizontală a mineralului (fig. 1.4) aflat în apă, bula de aer formează un unghi de contact echilibrat. Dacă mineralul se înclină, atunci perimetrul de fixare a bulei poate rămâne nemișcat, iar valoarea unghiului de contact să se schimbe.

Retenția de mișcare a perimetrului umectat poartă denumirea de histerezis de udare și se măsoară prin diferența dintre valoarea de echilibru și cea reală a udabilității. El se datorește pe de o parte frecării dintre lichid și suprafața solidului, iar pe de altă parte relației care există între adeziunea dintre lichid și solid și cea dintre gaz și solid.

Fenomenul de adsorbție modifică mult capacitatea de udare a suprafețelor solidelor și histerezisul de udare. Adsorbția diferitelor substanțe tensioactive pe suprafața solidelor poate modifica esențial unghiul de contact și prin aceasta udabilitatea solidelor, adică umectarea. În condiții

de echilibru, umectarea exprimată prin  $B_e = \cos \Theta_e = \frac{\sigma_{m,a} - \sigma_{m,l}}{\sigma_{l,a}}$  se corectează, ținând seama de rezistența ce o opune perimetrul umectat (histerezis) respectiv  $B_e - B = \frac{\varphi}{\sigma_{l,a}}$  sau  $B = B_e - \frac{\varphi}{\sigma_{l,a}} = \cos \Theta - \frac{\varphi}{\sigma_{l,a}}$

Gradul de umectare în condiții de histerezis  $B$  este influențat într-o măsură importantă de reactivii folosiți pentru flotație, creșterea acestuia sub influența colectorilor și reducerea lui sub influența depresanților jucînd un rol important în procesul de flotație.

### 1.3. Fenomene electrice între faze

Pentru studiul flotației o importanță deosebită o prezintă starea electrică a suprafeței mineralului.

Acțiunea mineralelor cu apa și ionii prezenți în turbureală conduce la schimbarea stării electrice a suprafeței mineralelor, determinată prin potențialul electrochimic ori potențialul electrocinetic.

Energia de acțiune a apei cu diferiți ioni ai mineralului este diferită și drept urmare și trecerea ionilor în soluție este diferită. Suprafața mineralului prin trecerea ionilor în soluție capătă sarcină electrică de semn diferit față de sarcina ionilor trecuți în soluție. La suprafața mineralului, sarcina electrică poate apărea și ca rezultat al adsorbției preferențiale a unor ioni cu o anumită sarcină electrică. Apare astfel la suprafață un surplus de ioni cu o anumită sarcină și care formează sarcina electrică, adică potențialul suprafeței fazei solide în raport cu cea lichidă. Acești ioni se află atit în faza solidă cit și în cea lichidă și se numesc determinanți de potențial. Ei pot fi atit în rețeaua mineralului cit și de altă natură avind dimensiuni apropiate de ionii din rețea și fiind legați chimic cu suprafața mineralului. De exemplu pentru galenă ioni determinanți de potențial poate fi cationul plumb ori anionul sulf.

Creșterea sarcinii electrice a suprafeței îngreunează trecerea din rețeaua cristalină a mineralului în soluție a ionilor de semn contrar. În final se stabilește un echilibru electric între soluție și suprafața solidă, se produce repartizarea spațială a sarcinilor și se formează stratul dublu electric, a cărui structură se prezintă în figura 1.5.

Se presupune că din rețeaua cristalină a mineralului  $M$  trec în soluție numai cationi și suprafața va căpăta sarcină negativă.

După stabilirea echilibrului dintre soluție și faza solidă, în dreapta liniei 1—1 se află anionii mineralului și acest strat va fi încărcat negativ. Această parte a stratului dublu este denumită armătura interioară ( $A$ ). Ionii armăturii  $A$  legați de rețeaua cristalină a mineralului sint repartizați ordonat, iar la mișcarea cristalelor în apă ei se mișcă împreună cu acestea. Linia 2—2 reprezintă limita dintre mineral și soluția apoasă. Stratul parțial de cationi repartizați în afara acestei limite (stratul  $K$ ) formează armătura exterioră a stratului dublu electric (stratul Stern).

Restul cationilor se repartizează în afara liniei 3—3.

Datorită mișcării moleculare repartizarea lor nu este ordonată, iar concentrația lor scade pe măsura depărtării de linia 3—3. Acest strat de ioni de

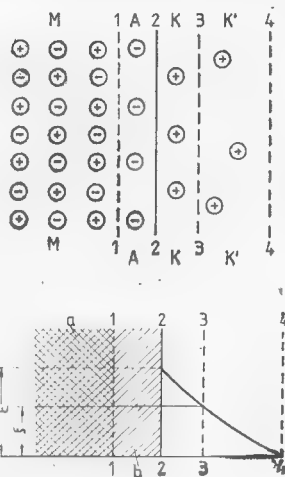


Fig. 1.5. Formarea stratului dublu electric:

$A$  — structura;  $B$  — schimbarea potențialului electric;  $a$  — strat nemodificat al rețelei;  $b$  — strat modificat (armătura interioară a stratului dublu).



semn contrar (ionii repartizați între liniile 2—2 și 4—4 au semn contrar ionilor din armătura interioară a stratului dublu) se numește strat difuz (stratul  $K'$  — stratul Gouy).

Prin mișcarea particulelor minerale în lichid (ori a lichidului în raport cu mineralul), ionii de semn contrar din stratul  $K$  se vor mișca împreună cu mineralul, pe cind ionii de semn contrar din stratul difuz  $K'$  vor întârzia în mișcare față de primii, ceea ce face ca între cristalul înconjurat de stratele de ioni  $A$  și  $K$  și restul soluției să apară o diferență de potențial, numită potențial electrocinetic sau potențial zeta.

Diferența de potențial dintre ionii stratului difuz și a armăturii exterioare pe de o parte și ionii armăturii interioare (din stînga liniei 2—2) pe de altă parte se numește potențial electrochimic (termodinamic sau potențial total).

Din cele de mai sus rezultă că potențialul electrocinetic reprezintă parte din potențialul termodinamic, deosebirea între ele fiind aceea că apar în locuri diferite ale sistemului. Potențialul termodinamic apare la interfața mineral-lichid, pe cind potențialul electrocinetic la limita de alunecare 3—3. Valoarea potențialului zeta într-o măsură importantă este funcție de concentrația electrolitului în soluție, ceea ce nu se poate spune referitor la potențialul termodinamic.

Potențialul termodinamic  $\varphi$  determinat ca diferența de potențial dintre faza solidă și soluție, depinde de concentrația din soluție a ionilor determinanți de potențial [6]

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C},$$

unde:  $\varphi_0$  este potențialul la concentrația 1 mol/l;

$R$  — constanta gazelor;

$T$  — temperatura absolută;

$n$  — valența ionului;

$F$  — constanta lui Faraday;

$C$  — concentrația la suprafața mineralului corespunzătoare potențialului  $\varphi$ ;

$C_0$  — concentrația ionilor în soluție.

Potențialul electrocinetic se determină după  $v$  — viteza de mișcare a particulelor în câmp electric cu intensitatea  $E$ :

$$\xi = \frac{4\pi n v}{DE}$$

unde:  $n$  este viscozitatea lichidului;

$D$  — constanta dielectrică a lichidului.

Valoarea potențialului electrocinetic este în funcție de tăria ionică a substanțelor prezente în soluție

$$\xi = a - b \lg \mu$$

unde:  $a$ ,  $b$  reprezintă constante;

$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots C_n Z_n^2)$  — tăria ionică a soluției, adică semisuma produsului dintre concentrațiile molare a ionilor prezenți în soluție  $C$  și patrul valenței lor  $Z$ .

Semnul potențialului electrocinetic este în funcție de semnul sarcinii armăturii interioare a stratului dublu, respectiv a suprafeței și are valoarea nulă când sarcina de suprafață este nulă.

Când la suprafața mineralului ponderea revine cationilor, potențialul va fi pozitiv, iar surplusul de anioni va genera potențial negativ. Semnul sarcinii suprafeței aceluiași tip de mineral, în apa distilată, diferă în funcție de condițiile de formare a mineralului în zăcămint, de tipul ionilor ce au avut ponderea în soluțiile ori în topiturile în care s-au format mineralele.

Sarcina electrică a suprafeței, potențialele termodinamice și electrocinetice prezintă o mare importanță pentru flotație influențând acțiunea mineralelor cu reactivii de flotație.

Însușirile electrice ale suprafeței influențează umectarea, hidrofobitatea mineralului fiind invers proporțională cu valoarea potențialului termodinamic al suprafeței, umectarea de către apă având valoarea cea mai redusă la valori ale potențialului apropiate de punctul cu sarcină nulă. Determinarea valorii potențialului electrocinetic permite aprecierea activității de flotație a suprafeței mineralului, acțiunea reactivilor cu aceasta. Cunoașterea semnului și valorii potențialului electrocinetic este de mare interes, întrucât, practic încărcarea superficială — influențând caracteristicile de adsorbție ale suprafețelor minerale — determină alegerea tipului de collector de utilizat pentru realizarea unei bune flotații și, în general, posibilitatea de a prevedea natura și cantitatea electroliților organici sau minerali adsorbiți prin intermediul forțelor de origine electrostatică. Pe o serie întreagă de minerale s-a demonstrat flotabilitatea maximă a acestora la valori minime ale potențialului electrocinetic.

S-a determinat că ionii collectorilor anionici se pot fixa numai în acele locuri ale suprafeței mineralelor unde predomină cationi, iar pentru ionii collectorilor cationici trebuie să predomină anioni. Pornind de la aceasta s-a propus pentru aprecierea adsorbției reactivilor pe minerale să se folosească termenul — coeficient electrocinetic, indicator electrocinetic [3].

Studiul fenomenelor electrocinetice a permis clasificarea electroliților, după efectul asupra valorii potențialului electrocinetic, astfel:

- ioni care determină potențialul: în general sînt ionii care constituie rețeaua cristalină a speciei minerale considerate, sau ionii de tip  $H^+$  și  $OH^-$ ;

- electroliți indiferenți: pentru o concentrație dată în ioni determinanți de potențial, acești electroliți — oricare ar fi concentrația lor — nu modifică semnul potențialului zeta. Sînt în general electroliți formați din ioni mari monovalenți, cum sînt  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ;

- ioni care se adsorb în stratul fix al stratului dublu; pentru o concentrație dată în ioni determinanți de potențial ei modifică semnul potențialului zeta, chiar la o concentrație slabă; sînt în general ioni mici și de valență ridicată.

Stabilindu-se curba de variație a potențialului termodinamic ori electrocinetic pentru diverse condiții de lucru care influențează starea suprafeței, se poate ști care este încărcarea electrică a acesteia, cînd și în ce condiții se modifică ea.

Dacă variația curbei de potențial a mineralelor se coroborează cu capacitatea de adsorbție a reactivilor de flotație și cu flotabilitatea mineralelor, se pot trage concluzii importante asupra procesului de flotație în prezența reactivilor ionizabili.

Studiul fenomenelor electrocinetice permite determinarea punctului de încărcare nulă (PIN), un parametru de importanță deosebită în flotație

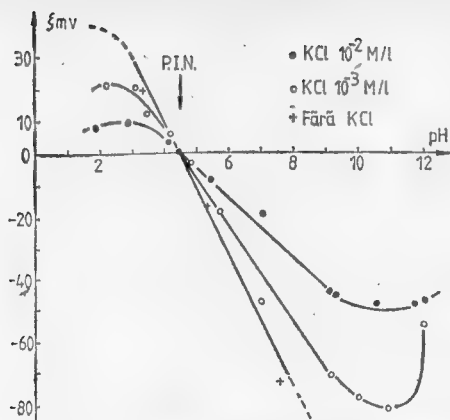


Fig. 1.6. Variația potențialului electrocinetic al casiteritului funcție de  $pH$ .

(la care  $\varphi = 0$  și  $\xi = 0$  oricare ar fi forța ionică a soluției). Curbele experimentale ale determinării punctului de încărcare nulă efectuate asupra silicaților, oxizilor, carbonaților, prezintă în general alura curbelor din figura 1.6.

Pentru valori ale  $pH$ -ului superioare punctului de încărcare nulă, suprafața particulelor este încărcată negativ în raport cu soluția, încărcarea superficială fiind pozitivă în cazul contrar. Se vede de aici că pentru numeroase sisteme colector de flotație-mineral, fenomenele electrostatice joacă un rol important. Astfel, când interacțiunea normală adsorbat—adsorbant este în întregime de origine electrostatică, pentru o valoare a  $pH$ -ului dată, semnul încărcării superficiale impune alegerea colectorului de utilizat pentru obținerea rezultatelor optime de flotație [7].

Sarcina electrică negativă împiedică adsorbția fizică pe mineral a anionilor și facilitează adsorbția cationilor. Sarcina pozitivă va avea acțiune contrarie. În cazul chemosorbției ori reacției chimice eterogene, sarcina suprafeței nu influențează mult adsorbția, deoarece legăturile chimice sînt mai puternice decît cele electrostatice.

Atracția și respingerea electrostatică nu lămuresc totdeauna legătura dintre potențialul zeta al mineralului și adsorbția moleculelor fără sarcină electrică, adsorbția maximă a ionilor colectorilor la valori ale potențialului electrocinetic apropiate de punctul de încărcare nulă, precum și înrăutățirea flotației mineralelor o dată cu creșterea potențialului zeta, fie spre valori negative; fie spre pozitive.

A. N. Frumkin, tratînd stratul dublu electric ca un condensator la care cîmpul electric împiedică introducerea în spațiul dintre armăturile condensatorului încărcat, a unui corp cu constantă dielectrică mai mică decît mediul ce umple condensatorul, conchide că adsorbția importantă a substanțelor organice are loc numai pe suprafețe neîncărcate sau slab încărcate electric.

S-a stabilit că schimbarea stabilității unor soluții coloidale și a sistemelor disperse mai grobe depinde de valoarea potențialului zeta, coagularea sau peptizarea mineralelor influențând flotarea acestora. Rezultă deci, că proprietățile electrice influențează diferit flotația, însă potențialul electrochimic sau electrocinetic nu pot caracteriza unilateral flotabilitatea, aceasta putînd avea loc la diferite valori ale potențialelor.

Cu toate că nu există o legătură determinantă între potențialul zeta și flotabilitate, determinarea acestuia în diferite condiții poate da valoroase indicații privind proprietățile suprafețelor și caracterul fixării reactivilor pe ele.

Valoarea potențialului electrochimic se modifică o dată cu schimbarea în soluție a conținutului ionilor determinanți de potențial (ionii din care este format mineralul și ionii izomorfi cu ionii mineralului), iar valoarea potențialului electrocinetic se modifică o dată cu schimbarea concentrației diferiților electroliți din soluție.

Potențialului electrocinetic îi revine un rol important în subțierea și distrugerea filmelor de lichid dintre bula de aer și suprafața mineralului.

#### 1.4. Absorbția substanțelor solubile prezentate în turbureală, acțiunea lor cu mineralele.

În soluțiile apoase concentrația diferitelor substanțe la suprafață și în volum este diferită. Modificarea concentrației componentului la suprafață comparativ cu concentrația volumică se numește adsorbție.

Spontan în stratul de suprafață se concentrează acei componenți care reduc tensiunea superficială.

Asemenea substanțe se numesc *tensioactive*. Adsorbția însoțită de creșterea concentrației în stratul superficial se consideră pozitivă. Dacă componentul dizolvat crește tensiunea superficială a apei, atunci concentrația spontană a acestei substanțe în stratul superficial este mai mică decît în volum și adsorbția este negativă.

Procesul de adsorbție cantitativ se exprimă prin *relația lui Gibbs*:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dC} \right)$$

în care:  $\Gamma$  este excesul superficial al componentului comparativ cu concentrația lui în soluție;

$C$  — concentrația componentului;

$R$  — constanta gazelor;

$T$  — temperatura absolută;

$\sigma$  — tensiunea superficială a soluției.

Din relația de mai sus rezultă că atunci cînd tensiunea superficială se reduce,  $\frac{d\sigma}{dC}$  are valoare negativă, adsorbția este pozitivă și invers.

Majoritatea compușilor organici în soluții apoase se absorb negativ. Substanțele organice cu polaritate mixtă de regulă sînt tensioactive, activitatea de adsorbție a lor este în funcție de lungimea radicalului hidrocarburic.

Toate procesele de adsorbție sînt determinate de forțe chimice (ionice, covalente, metalice) și forțe fizice (forțe Van der Waals). Deosebirile dintre

forțe determină specificul adsorbției fizice ori chimice. Astfel, în cazul adsorbției fizice, substanța adsorbită și rețeaua cristalină a mineralului reprezintă două sisteme chimice independente; la adsorbția chimică substanța adsorbită și rețeaua cristalină reprezintă, energetic, un întreg unitar. Adsorbția chimică este însoțită de trecerea electronilor atomului adsorbit spre rețeaua cristalină, pe când în cazul adsorbției fizice legătura cu rețeaua cristalină se realizează prin forțele Van der Waals. Din această deosebire principală, dintre adsorbția fizică și chimică, decurg și alte deosebiri: adsorbția chimică se caracterizează prin legătură puternică determinată de o valoare ridicată a energiei de adsorbție, selectivitate mai pronunțată, coeficient termic ridicat ș.a.

Pentru flotație, interesul principal îl reprezintă procesele de adsorbție ce au loc pe cristale heteropolare, în care se încadrează majoritatea mineralelor, procese ce se pot împărți în:

- chemosorbție și reacția chimică eterogenă;
- adsorbție ionică primară;
- adsorbție ionică secundară.

**Chemosorbția și reacția chimică eterogenă.** Prin chemosorbție se înțelege procesul de acumulare la interfața solid-lichid a ionilor, determinat de raportul dintre produsul de solubilitate a adsorbantului și al compusului ce se formează sub acțiunea substanței adsorbite, raport determinat de regula Paneth-Fajans — Hahn. Combinațiile ce se formează în cadrul chemosorbției din ioni adsorbiți și ioni ai rețelei cristaline sînt germeni ai unei noi faze, ce se formează ca rezultat al reacției chimice eterogene în condițiile realizării concentrației corespunzătoare produsului de solubilitate a noii combinații.

Rezultă deci că chemosorbția este o fază premergătoare necesară în formarea prin reacție chimică eterogenă a unei noi combinații. Trecerea de la chemosorbție la reacție chimică eterogenă nu necesită o schimbare bruscă a condițiilor mediului.

Atunci cînd acțiunea se limitează la stratul monomolecular, adică în condițiile de chemosorbție, dacă suprafața adsorbantului este chimic omogenă, procesul de adsorbție decurge după *relația lui Langmuir*:

$$a = K \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

în care:  $a$  este cantitatea de substanță adsorbită;

$K$  — cantitatea de substanță corespunzătoare pentru acoperire monomoleculară;

$c$  — concentrația de echilibru;

$b$  — constanta ce caracterizează viteza de adsorbție.

În condițiile trecerii chemosorbției în reacție chimică eterogenă procesul decurge după *relația lui Freundlich*:

$$\frac{x}{m} = K C^{\frac{1}{n}}$$

în care:  $x$  este cantitatea de substanță adsorbită;

$m$  — cantitatea de adsorbant;

$C$  — concentrația de echilibru a substanței ce se adsoarbe;

$K$  și  $\frac{1}{n}$  — constante.

Frecvent relația lui Freundlich se folosește în formă logaritmică

$$\lg T = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

Funcția adsorbției de concentrație avînd formă liniară permite determinarea grafică a constantelor  $K$  și  $n$ .

Ca rezultat al reacției chimice eterogene, reactivul formează cu mineralul o fază nouă sub formă de pelicule. Grosimea peliculelor depinde de concentrația reactivului în soluție și de timpul de contact cu mineralul.

Formarea peliculelor pe mineral are loc nu numai ca rezultat al reacției chimice dintre reactiv și mineral, ci și datorită alipirii precipitatelor fin dispersate, rezultate în urma acțiunii reciproce dintre reactivi și sărurile prezente în turbureală. Condiția principală pentru fixarea peliculelor este apropierea parametrilor structurali ai mineralului și precipitatelor. Tăria legăturii peliculelor cu suprafața crește pe măsură apropierii parametrilor peliculei cu cei ai rețelei cristaline a mineralului.

**Adsorbția ionică primară** reprezintă una din formele adsorbției fizice [8] și se poate împărți în: a) adsorbția ionilor proprii ai mineralului (ori izomorfi cu aceștia), ceea ce schimbă potențialul total al suprafeței; b) adsorbția altor electroliți determinată de atracția electrostatică a ionilor de semn contrar, ceea ce schimbă potențialul electrocinetic.

Adsorbția ionică este un proces reversibil și decurge la concentrații reduse ale electrolitului în soluție. Are loc în armătura interioară a stratului dublu electric (la suprafața mineralului). La adsorbția primară de schimb are loc adsorbția ionilor capabili să formeze combinații izomorfe cu unul din ionii rețelei cristaline a mineralului. Prezența unor ioni neizomorfi cu rețeaua practic nu influențează valoarea adsorbției de schimb. Adsorbția primară de schimb se supune relației Langmuir. Un exemplu de adsorbție primară de schimb îl constituie activarea bîndei cu ioni de cupru care sînt izomorfi ionilor de zinc în rețeaua cristalină a mineralului.

La adsorbția primară de schimb de regulă are loc un schimb neechivalent de cationi sau anioni, datorită capacității diferite a ionilor pentru hidratare, polarizării diferite și surplusului unora față de alții în soluție.

Adsorbția excesivă a unor ioni (peste raportul de stoechiometrie) determină semnul și valoarea sarcinii suprafeței, numindu-se *adsorbție determinantă de potențial*.

Datorită unei puternice respingeri a sarcinilor necompensate, valoarea adsorbției determinante de potențial se limitează la părți de strat monomolecular, de regulă cîteva procente.

Adsorbția determinată de potențial se supune relației:

$$\Gamma = A + B \lg C$$

în care:  $\Gamma$  este cantitatea de substanță adsorbită;

$C$  — concentrația de echilibru;

$A$  și  $B$  — constante.

Un exemplu de adsorbție determinantă de potențial îl poate constitui adsorbția ionilor  $\text{OH}^-$  pe minerale sulfuri în mediu de var ori hidroxid de sodiu, cînd pe minerale se formează hidroxizi, iar la un exces de alcalii se adsorbe o cantitate mai mare de ioni  $\text{OH}^-$  decît cei corespunzători cationilor de metal, fapt ce conferă suprafeței o încărcare negativă.



Sarcina negativă a suprafeței poate fi determinată prin măsurarea potențialului de electrod, deoarece relația potențial-ioni  $\text{OH}^-$  este:

$$\Delta E = A_0 - B \lg C_{\text{OH}^-}$$

Prin urmare schimbarea potențialului de electrod va indica valoarea adsorbției determinante de potențial a ionilor de hidroxid. Concluzie similară rezultă și prin măsurarea potențialului de electrod al mineralelor sulfurice în mediu de sodă și xantogenat.

**Adsorbția ionică secundară** reprezintă procesul de schimb al ionilor în stratul de suprafață a lichidului (la interfața lichid-solid) mai exact în armătura exterioară a stratului dublu electric. Posibilitatea adsorbției secundare a unuia ori altuia dintre ioni din soluție este determinată de semnul și încărcarea electrică a suprafeței. După regulile adsorbției secundare se pot adsorbi orice ioni de semn contrar cu suprafața. Valoarea adsorbției secundare de regulă este echivalentă cu valoarea adsorbției determinante de potențial, iar asupra adsorbției secundare a ionului dat au influență puternică prezența altor ioni de același semn, în special cei cu valența mai mare. Rezultă că adsorbția secundară nu este selectivă cum sînt chemosorbția și adsorbția ionică primară.

Adsorbția secundară după mărime, asemănător adsorbției determinante de potențial, reprezintă cîteva procente de monostrat. Ea este caracterizată de viteză mare și reversibilitate.

Dependența mărimii adsorbției secundare de concentrația ionilor determinanți de potențial se exprimă prin aceleași relații ca și adsorbția determinantă de potențial.

## 2. INFLUENȚA PARTICULARITĂȚILOR GENETICE ȘI STRUCTURALE ALE MINERALELOR ASUPRA FLOTABILITĂȚII LOR

### 2.1. Neomogenitatea suprafeței mineralelor

O caracteristică specifică a mineralelor legată de geneză, structură și care într-o pondere însemnată determină acțiunea mineralelor cu apa și reacтивii de flotație, o reprezintă neomogenitatea suprafeței.

Neomogenitatea rezultă ca urmare a deosebirilor nivelelor de energie liberă superficială a diferitelor fațete ale aceluiași cristal, deosebiri ce determină capacitatea diferită de adsorbție.

Capacitatea de adsorbție a ionilor (atomilor) superficiali de asemenea este diferită în funcție de poziția lor spațială. Astfel pentru un cristal cu rețeaua cristalină cubică (fig. 2.1), atomul ori ionul din poziția *a* (în interiorul cristalinului) își consumă toate legăturile sale acționând cu atomii vecini.

Atomii în poziția *b* posedă o legătură nesaturată, în poziția *c* două legături nesaturate și în poziția *d* trei legături nesaturate, legături capabile să acționeze cu diferite substanțe din soluție.

În corelație cu această reprezentare, rezultă că urmare acțiunii cristalelor cu soluțiile reacția începe la centrele superficiale cele mai active și se extinde apoi la cele mai puțin active.

Repartizarea elementelor structurale în rețelele mineralelor nu este similară celei a cristalelor ideale, mineralele diferitelor zăcămintе posedă abateri stoechiometrice a conținutului componentelor principale, ale conținutului de elemente accesorii ce intră în rețeaua cristalină, precum și defecte de structură. Defectele pot fi de diverse tipuri (fig. 2.1):

— gol format prin deplasarea unui atom ori ion din rețeaua ideală;

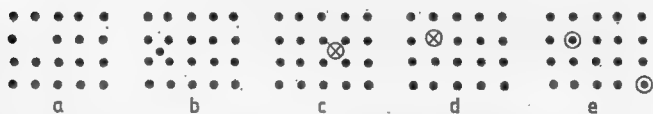


Fig. 2.1. Defecte în rețeaua cristalină:

*a* — gol; *b* — atom interstițial între noduri; *c* — atom străin între noduri; *d* — atom străin în nod; *e* — ion cu sarcină anormală.

- atom ori ion propriu al rețelei repartizat între nodurile acesteia;
- atom străin repartizat între nodurile rețelei;
- atom străin înlocuitor al atomului propriu în nodul rețelei;
- ion în rețea aflat în poziție spațială normală, dar posedând sarcină anormală;

Pe sectoare diferite ale cristalelor constatăm abateri stoechiometrice atât a metalelor cât și a metaloizilor.

Ionii de metal dintre noduri și golurile de metaloid sînt defecte electropozitive și constituie locurile cele mai favorabile pentru fixarea chimică a reactivilor anionici pe cînd metaloizii dintre noduri și golurile de metal dintre noduri sînt defecte electronegative, cu efecte contrarii [2].

Defectele electropozitive sînt centre de atracție a electronilor, iar cele electronegative, de respingere a lor.

Multe din proprietățile corpurilor determinate de configurația electronilor (ionicitatea, conductibilitatea electrică, tipul de încărcare electrică, potențialul electrochimic al electronilor, oxidarea, solubilitatea, capacitatea de adsorbție și reactivitatea solidelor etc) sînt puternic influențate de defectele rețelei.

Înceasta permite să se facă afirmația că între defectele de rețea și configurația electronică există o strînsă dependență.

Suprafețele de separare dintre cristalite reprezintă o zonă în care rețeaua cristalină prezintă o deformare, care este cu atât mai importantă cu cît axele cristalelor vecine sînt mai înclinate. Deformația se manifestă prin apariția în zonele de delimitare a cristalitelor a unui număr mare de goluri de rețea și a creșterii energiei de legătură. Datorită numărului mare de goluri cristalele din zona de delimitare capătă o oarecare amorfizare, ceea ce-i conferă o reactivitate chimică sporită față de restul rețelei. În golurile rețelei de la suprafețele de separare pot pătrunde ușor atomi străini [1]. Pentru unele procese de separare sînt interesante defectele de sarcini electrice produse ca un rezultat al interacțiunii dintre defectele geometrice și cele electronice. Cînd un atom interstițial sau un atom străin din nodurile rețelei capturează unul sau mai mulți electroni, se formează un centru încărcat negativ (acceptor de electroni) (fig. 2.2, a). Pe de altă parte, cînd se îndepărtează un electron dintr-un defect punctiform, se formează un centru donor de electroni (fig. 2.2, b). Electronii și golurile de electroni pot interacționa cu vacanțele din rețea, formînd centre colorate, care constau din ansambluri de vacanțe cu electroni sau goluri cvasilibere (fig. 2.2, c și d).

Defectele influențează puternic capacitatea de preparare a mineralelor. *I.N. Plaxin* și *R.S. Safeev* au arătat primii posibilitatea de a folosi defectele electronice pentru mărirea eficienței flotației și separării triboelectrice.

De aceea s-au propus diferite metode pentru crearea (generarea) artificială a acestor defecte [9] printre care:

— metode mecanice — sfărîmăre, măcinare, ciocnire, fricțiune de suprafețe străine;

— metode acustice — cu ultrasunete;

— metode termice — încălzire pînă la temperatura de distrugere parțială a rețelei sau prin încălzire și răcire bruscă;

— metode chimice — prin îndepărtarea sau dizolvarea impurităților sau a defectelor de la suprafața mineralelor, prin tratarea cu substanțe care înlocuiesc atomii din nodurile rețelei de la suprafață sau se fixează în in-

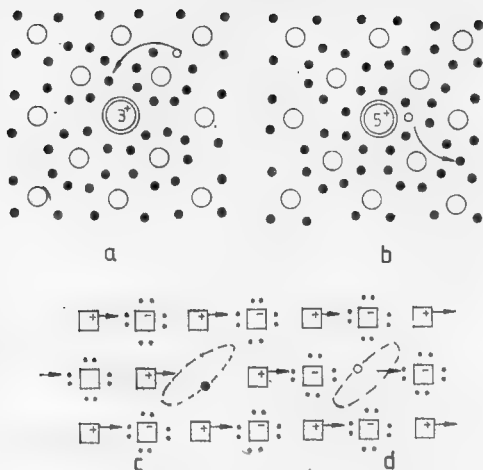


Fig. 2.2. Defectele sarcinilor electrice:

*a* — centru acceptor; *b* — centru donor; *c* — vacanță negativă; *d* — vacanță pozitivă.

ternodurile acestora sau prin agenți de oxidare ori de reducere care modifică starea de valență;

— metode radiochimice — care elimină prin bombardare diverși atomi din rețea sau creează, datorită încălzirii locale produse prin acțiunea radiațiilor, „vacanțe” în nodurile rețelei.

Defectele de rețea au influența hotărâtoare asupra însușirilor electrofizice ale mineralelor semiconductoare. Majoritatea mineralelor sînt semiconductoare — aproape toate sulfurile și oxizii, foarte multe combinații din grupa III—IV a sistemului periodic, a căror conductibilitate electrică are valoarea  $10^{-3}$ — $10^{-9}$   $\Omega/\text{cm}$ , iar în aceste minerale deplasările de electroni au loc relativ ușor.

Deosebirea importantă dintre semiconductori și metale este că semiconducătorilor le este caracteristică creșterea conductibilității cu creșterea temperaturii, iar metalele devin mai puțin conductibile prin încălzire; impuritățile introduse în metale scad conductibilitatea, iar în semiconductori o cresc, ceea ce explică acțiunea acestora din urmă cu reactivii de floatație. Metalelor le este caracteristică legătura chimică între atomi, iar semiconducătorilor de regulă legătura covalentă între atomii rețelei cristaline.

Deosebirile mai stricte între metale și semiconductori se explică pe baza teoriei cuantice a corpului solid (fig. 2.3).

Conform cu această teorie în semiconductori și dielectrici toate benzile energetice permise pe care se pot afla electronii sînt ocupate.

Aceste nivele în totalitatea lor constituie zona de valență. Dacă semiconducătorului i se imprimă energie externă (prin încălzire) parte din electroni se eliberează și trec în zona de conducție.

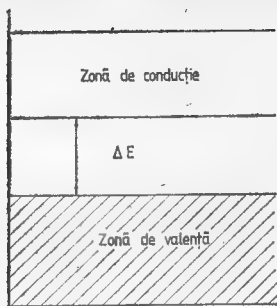


Fig. 2.3. Benzi energetice și zone în semiconductori.

La semiconductori între zona de conducție (în care electronii sînt liberi) și zona de valență (în care toate benzile energetice ale electronilor sînt ocupate) se află zona în care nu sînt benzi energetice permise. Această zonă se numește „zonă interzisă” și este echivalentă cu energia ce trebuie consumată pentru a trece electronul din starea legată în zona de conducție; se exprimă în electron-volți fiind egală cu 0,1—3 eV pentru semiconductori și peste 3—4 eV pentru dielectrice. În metale zona interzisă nu există deoarece electronilor nu le trebuie energie pentru trecerea în zona de conducție.

În semiconductori se deplasează atît electronii atomilor acestuia cît și electronii atomilor impurităților, aceasta deoarece

în cazul obișnuit cristalele mineralelor semiconductoare sînt impurificate în mod natural, prin geneza lor, cu elemente accesorii, conform legilor geochimice. Prezența impurităților în cristale face ca în banda interzisă să apară niște nivele adiționale la distanțe variabile față de marginea inferioară a benzii de conducție. Benzile adiționale pot apare nu numai datorită impurităților, ci și din cauza unor defecte de rețea sau chiar a adsorbției unor substanțe străine pe suprafața semiconducturului. În funcție de electronegativitatea impurităților, semiconductorii pot fi de tip acceptor (tip *p*), sau de tip donator (tip *n*).

Impuritățile de tip acceptor captează electronii din zona de valență, iar cele donoare cedează electroni. Există și semiconductori care posedă atît nivele donoare, cît și acceptoare.

Impurități pot fi nu numai atomii unei substanțe străine ci și atomii constituenți ai semiconducturului ce intră în rețea peste raportul stoechiometric. Așa de exemplu galena  $PbS$  ce conține un exces de sulf de 0,05 procente de atomi este semiconductor de tip *n*. Galena ca și multe alte sulfuri este semiconductor de tip mixt. Cînd plumbul este în exces stoechiometric atunci este de tip *p* iar cînd este în exces sulfurul este de tip *n*.

Măsurarea forței termoelectromotoare și a conductibilității mineralelor permite determinarea concentrației electronilor și goliurilor, a raporturilor acestor concentrații, ce permite să obținem date referitoare la însușirile de adsorbție a mineralelor în raport cu diverși reactivi de flotație [10].

Urmare a studiilor întreprinse pe parcursul anilor s-a concluzionat [1] că fenomenele electronice din interiorul sau suprafața mineralelor influențează flotația, astfel:

— nivelul Fermi afectînd procesele de adsorbție, influențează direct flotația; valoarea nivelului Fermi poate fi modificată folosind reactivi, prin metode fizice (temperatură, iradiere, cîmpuri electrice puternice, modificarea fineței de măcinare etc.).

— modificarea nivelului Fermi antrenează schimbarea esențială a capacității de adsorbție a suprafeței mineralelor, deci a numărului total de molecule care pot fi adsorbite în condiții de echilibru și a raportului dintre diferite tipuri de chemosorbție care se pot produce. O dată cu modificarea proprietăților de adsorbție ale suprafețelor se modifică și flotabilitatea mineralelor;

— între concentrația de electroni liberi ( $n$ ) sau de goluri ( $p$ ) și adsorbția există o strinsă legătură. Reactivii anionici vor fi puternic adsorbiți dacă se produce un transfer de electroni de la anion către rețeaua cristalului. Transferul se va produce evident către nodurile cationice ale rețelelor și în locurile în care se găsesc goluri în rețea. Încercările de flotație și măsurătorile parametrilor electrici ai mineralelor au dovedit o strinsă legătură între adsorbția colectoarelor, extracție și concentrația purtătorilor de sarcină.

Cu cât concentrația de goluri în masa mineralului a fost mai mare, cu atât s-a constatat o adsorbție mai puternică a colectoarelor anionici și o extracție mai mare la flotație. În general, s-a constatat că activitatea de adsorbție a mineralelor poate fi exprimată prin relația de forma:

$$T = f(n/p)$$

Rezultă că flotația poate fi controlată prin ajustarea în mod potrivit a raportului dintre purtătorii de sarcină.

Prezența în turbureală a ionilor și moleculelor, ce posedă diferite stări energetice ale electronilor de valență, sînt cauza apariției proceselor de oxidoreducere, care tind să reducă energia liberă a sistemului prin recombinarea electronilor după stări de valență mai avantajoase. Adaosul ori reducerea ionilor și moleculelor capabile să schimbe potențialul redox se reflectă asupra energiei potențiale a întregului sistem. Intensitatea reacțiilor chimice va fi determinată de diferența dintre energia potențială a substanțelor reactante.

În reacția de oxido-reducere un rol deosebit revine suprafeței mineralelor, acestea participînd la desfășurarea reacției, electronii liberi și golurile de la suprafața mineralelor influențînd capacitatea de adsorbție a mineralului.

Valoarea potențialului redox este factor hotărîtor ce determină direcția și intensitatea deplasărilor de electroni la limita de separare a fazelor lichidă și solidă.

Modificarea potențialului de oxido-reducere al fazei lichide se poate realiza prin adaos de oxidanți care măresc concentrația substanțelor cu proprietăți acceptoare din faza lichidă, producînd astfel o creștere a concentrației de goluri la suprafața mineralului.

Invers, adaosul de agenți reducători micșorează cantitatea de oxigen sau alți oxidanți dizolvați în apă și prin aceasta favorizează creșterea concentrației de electroni liberi în stratul de suprafață al mineralelor.

Raportul  $n/p$  variază în același sens cu  $W_F$  (nivelul Fermi).

Scăderea nivelului Fermi și a raportului  $n/p$  la adaos de oxidanți face să crească posibilitatea transferului de sarcini în banda de valență, ceea ce are drept consecință formarea unor legături puternice de adsorbție a reactivilor anionici pe rețeaua cristalină a mineralului, așa cum s-a constatat în cazul unor sulfuri.

În cazul sulfurilor, prezența excesului de electroni liberi în mineral împiedică accesul electronului anionului reactivului în mineral și formarea legăturii de adsorbție, iar existența excesului de goluri libere permite formarea unei trainice legături de chemosorbție [11].

Mineralele sulfuri au în rețea atât electroni liberi cât și goluri libere și excesul acestora va influența comportarea în flotație după cum urmează:

a) *mineral cu exces de electroni (tip  $n$ ) — mediu reducător*; acest caz este cel mai nefavorabil pentru adsorbția anionilor xantaților. În practică acest caz are loc la concentrații mărite de sulfură de sodiu sau la alcalinitate ridicată; această situație este favorabilă desorbției colectorului de pe suprafața mineralului;



b) *mineral cu exces de electroni (tip n) — mediu oxidant*; acest caz este cel mai caracteristic pentru flotația cu xantați a sulfurilor proaspăt dezasociate prin măcinare. Mediul oxidant reduce brusc concentrația electronilor liberi la suprafața mineralului și crește concentrația gurilor libere, creînd condiții pentru trecerea anionului xantatului în rețeaua mineralului și formarea unei puternice legături de adsorbție; acest caz explică acțiunea activantă a oxigenului asupra flotației sulfurilor. Prezența ionilor de hidroxil, a căror mobilitate este mai mare decît a ionilor de xantogenat, vor reduce potențialul electric al suprafeței respectiv energia liberă la limita de separare a fazelor solidă și lichidă. Această dată posibilitatea ca regînd  $pH$ -ul turburelii să creem condiții optime pentru desfășurarea flotației;

c) *mineral cu exces de gouri (tip p) — mediu reducător*; multe minerale sulfuri au concentrația ridicată de atomi acceptori (conținut peste limita stoechiometrică a ionilor de sulf, cupru, aluminiu, arsen, bismut ș.a.) Aceste minerale flotează ușor cu xantații în mediu reducător care favorizează deplasarea electronilor către suprafața mineralelor unde se recombina cu gurile reducîndu-le concentrația;

d) *mineral cu exces de gouri (tip p) — mediu oxidant*; acest caz este nefavorabil pentru flotația sulfurilor cu xantați. Mediul oxidant crează exces de gouri libere la suprafața mineralului, conduce la creșterea în domeniul pozitiv a potențialului electric al mineralelor și la acumularea ionilor hidroxil la suprafața particulelor. Mineralul se va oxida ușor, se formează oxigen — sulf și hidroxizi ai metalelor grele. Anionii de xantogenat se oxidează formînd dixantogenat care fie va adera la suprafață, fie va trece în faza lichidă, fapt ce conduce la pierderi de xantat sub formă de dixantogenat greu solubil.

Asupra flotației mai are influență și *neomogenitatea microreliefului suprafeței mineralelor*. Sectoarele suprafeței mineralelor au relief diferit și energetic, sînt neechivalente.

Geometric, suprafețele reale ale substanțelor minerale prezintă neomogenități marcante.

Microgeometria suprafețelor se referă la toate denivelările sub formă de adîncituri și vîrfuri care determină în mare măsură proprietățile suprafețelor. Aceste denivelări — rugozități — ale suprafețelor apar datorită operațiilor de prelucrare (explozivi, transport, mărunțire etc) și sînt caracteristice în funcție de modul cum s-au format. Prin cercetări, a rezultat că, în procesul de rupere casantă, structura cristalină nu se modifică, astfel că suprafața prezintă forme neregulate în care se poate distinge încă structura reticulară inițială.

În afară de eterogenitatea microgeometrică, suprafețele mineralelor prezintă și una structurală, caracterizată prin apariția unor defecte de rețea în zona superficială, care antrenează modificări importante în configurația electronică.

Mineralele policristaline prezintă simultan o eterogenitate microgeometrică, una cristalină (din cauza orientării diferite a acestora) și alta chimică, datorită prezenței mai multor minerale (în cazul minereurilor polimetale). Neomogenitatea chimică a cristalelor se poate datora și faptului că la rupere, pe suprafețele nou create, apar grupări de atomi foarte deosebite și atomi liberi diferențiați. Legăturile libere care apar sînt mai numeroase pe muchii și colțuri, față de suprafață. Prin ruperea cristalelor, microdefecțele rețelei pot apare la suprafață.

Datorită tensiunilor interne și a eforturilor exterioare, suprafețele sînt brăzdate de numeroase microfisuri, pe suprafața cărora se găsesc atomi sau ioni cu valențe reziduale.

Această complexitate a structurii suprafețelor face ca proprietățile lor fizico-chimice să varieze de la punct la punct. Date experimentale privind adsorbția reactivilor de flotație la suprafața mineralelor, folosind atomi marcați, au confirmat neomogenitatea suprafeței mineralelor și legate de aceasta repartizarea neuniformă pe suprafață a reactivilor adsorbiți (fig. 2.4).

Acțiunea reactivilor cu mineralele depinde nu numai de structura stratului superficial ci și de repartizarea reciprocă a atomilor și ionilor în rețeaua cristalină, de caracteristica structurii însăși (tabelul 2.1).

Din datele tabelului 2.1 rezultă că unii atomi posedă capacitate ridicată de adsorbție deoarece sînt astfel repartizați la suprafața mineralului încît parte importantă a energiei lor de legătură cu alți atomi rămîne nefolosită (liberă). Datele din tabel se referă la cristalele cu rețea cubică și în conformitate cu ele, foarte activi pentru acționare cu reactivii vor fi atomii (ionii) rețelei, cantonați la limitele fisurilor, la contactul cristalelor etc. Un loc deosebit în caracterizarea activității de adsorbție a mineralului îl ocupă concreșterile cu alte minerale. S-a stabilit că la contactul mineralului de bază cu granula concreșcută a altui mineral, atomii (ionii) pot dispune de o capacitate de adsorbție ridicată, explicată de natura mineralului de bază și a celui concreșcut.



Fig. 2.4. Microfotografia actinolitului tratat cu soluție de  $\text{CaCl}_2$  (340 mg/l)  $\times 30$ :  
petele albe — reactiv.

Tabelul 2.1

Caracteristica energiei de legătură pentru diferiți atomi ai rețelei cristaline cubice

Poziția atomilor	Numărul atomilor vecini	Energia de legătură cu atomii vecini [unități convenționale]
În vârful unghiurilor interioare	6/25	100/97,7
Pe muchiile unghiurilor interioare	6/23	100/92
La suprafața cristalului	5/17	83,3/70,5
Pe muchiile unghiurilor exterioare	4/11	66,7/49
În vârful unghiurilor exterioare	3/7	50/33

Notă. 1. Datele numărătorului se referă la distanțe egale parametrului rețelei, datele numitorului la distanțe mai mici cu doi parametri de rețea.

2. Cifrele, ce caracterizează în unități convenționale energia de legătură cu atomii vecini, pot fi considerate orientativ și ca valori ale energiei de activare (unități convenționale) în cazul adsorbției moleculelor reactivului de flotație cu unul ori altul dintre atomii rețelei cristaline a mineralului.

## 2.2. Substituiri izomorfe în rețeaua cristalină a mineralelor

Substituirile izomorfe în rețelele cristaline ale mineralelor, în procesul de formare a acestora, sînt un fenomen răspîndit, iar urmările acestuia au importanță deosebită în acțiunea mineralelor cu reactivii de flotație. Substanțe izomorfe sînt acelea la care atomii sau ionii se pot înlocui reciproc în rețeaua cristalină, formînd soluții solide.

La analiza chimică generală a mineralelor aproape întotdeauna se găsesc în compoziția lor elemente ce nu intră în formula chimică.

Condiția principală ce asigură substituirile izomorfe ale unor elemente cu altele, este apropierea dintre razele ionice ale acestora.

Exemplu clasic de înlocuire a unui element cu altul, de importanță deosebită în flotația selectivă a minereurilor polimetalice ce îl constituie înlocuirea în rețeaua blendei a ionului de zinc (raza ionică 0,83) cu ionul de cupru (raza ionică 0,80). Foarte frecvent se înlocuiesc ioni (atomi) de aceeași valență, dar se cunosc situații ale așa-zisului izomorfism heterovalent cînd valențele ionilor înlocuiți sînt diferite.

La substituirea izomorfe rețeaua cristalină a mineralului nu se schimbă, dar intrarea în rețea a unor ioni cu valență mai ridicată conduc la creșterea energiei rețelei cristaline, crește duritatea și energia liberă superficială a mineralului, reduc solubilitatea în raport cu cea inițială și în final afectează flotabilitatea mineralului, amplificînd-o ori reducînd-o.

În situația rar întîlnită de înlocuire a ionului de valență mai mare cu ion de valență mai mică, însușirile inițiale ale mineralului se schimbă în sens invers.

Cele mai tipice situații de izomorfism sînt:

— în grupa elementelor monovalente — izomorfism la temperaturi ridicate al potasiului, sodiului, rubidiului și cesiului în mîce; caracteristic pentru rețele atomice este izomorfismul aur, argint care au aceeași rază atomică ( $r = 1,44 \text{ \AA}$ ) și datorită căreia se înlocuiesc ușor, reciproc formînd cristale mixte;

— în grupa elementelor bivalente — caracteristică este grupa magneziului, nichelului, cobaltului și fierului; nichelul și cobaltul intră în rețeaua cu magneziu-fier (olivin). Foarte răspîndită este intrarea fierului, cadmiului, indiumului în rețeaua blendei, se substituie izomorf sulfurul și seleniul;

— în grupa elementelor trivalente — la temperaturi ridicate — este răspîndit izomorfismul pentru crom, vanadiu, fier, titan, mangan; exemplu concludent îl constituie titanomagnetitele, ce conțin vanadiu și crom ca impurități izomorfe ale fierului și titanului; un alt exemplu îl constituie izomorfismul molibdenului prin reniu, ambele elemente avînd aceeași rază ionică  $r \approx 0,68 \text{ \AA}$ ;

— în grupa elementelor pentavalente — este tipic izomorfismul dintre tantal și niobiu (ambele elemente au raza ionică  $r = 0,69 \text{ \AA}$ );

— în grupa elementelor hexavalente — se constată prezența molibdenului în mineralele de wolfram (scheelit, wolframit, hubnerit), ca izomorfism al anionilor complecși  $\text{WO}_4$  ( $r = 3,52 \text{ \AA}$ ) și  $\text{MoO}_4$  ( $r = 3,45 \text{ \AA}$ ).

Împreună cu soluții solide reale sînt cunoscute și soluții coloidale solide ce au apărut prin întărirea coloizilor lichizi. În această categorie intră piritele aurifere, blende cu incluziuni de galenă. Spre deosebire de soluțiile solide aici impuritățile nu intră în nodurile rețelei cristaline a mineralului de bază ci formează o fază solidă separată.

Studiul compoziției elementelor de impurități izomorfe în pirite, calcopirite, blende din minereuri sulfuroase compacte precum și al variațiilor de blende folosind analiza microspectrală laser și analize chimice obișnuite, arată că același tip de mineral din diferite zăcămintele se deosebește prin numărul și conținutul elementelor impurificatoare.

Datele analizei microspectrale laser a piritelor și calcopiritelor din diferite minereuri arată că ele se deosebesc prin raportul impurităților izomorfe principale — cobalt și nichel, precum și a conținutului de cupru, argint, mangan ș.a. Blendele din diferite minereuri de cupru-zinc se deosebesc în principal prin conținutul impurităților de fier, cupru, cadmiu. Studiul proprietăților varietăților de blende pure — susceptibilitate magnetică, microduritate, refracție, densitate ș.a. arată dependența acestora de prezența unora ori altora dintre impurități și în final de condițiile de formare a acestora. Studiul microdurității varietăților de blendă, neomogenității lor și succesiunii dezasocierii granulelor în operația de măcinare a permis elaborarea și aplicarea de scheme tehnologice cu separarea fracțiilor finale după fiecare stadiu de măcinare, evitând astfel supramăcinarea și crescând extracțiile de metal la flotație.

Concentratele de cupru produse din minereul complex de la New Brunswick conțin plumb de ordinul a 5%, mare parte însă sub formă de granule libere de galenă. Prin analize cu raze X s-a constatat că galena antrenată în concentratul de cupru avea un conținut mai mare de cupru în rețea decât galena obișnuită. De aici s-a tras concluzia că galena care conține mai mult cupru se flotează cu calcopirita ca urmare a conductibilității de tip  $p$  [12], iar cuprul din rețeaua galenei mărește flotabilitatea acesteia în condiții standard cu un colector de tip anionic.

Aceeași acțiune asupra flotației galenei o au și alte impurități acceptoare cum sînt argintul, oxigenul, Galena impurificată cu bismut este flotată mai slab decât mineralul pur.

Luînd în considerare reciprocitatea dintre geneza mineralului, compoziția chimică și însușirile electrofizice, s-a demonstrat influența conținutului de impurități asupra depresării galenei cu sulfură de sodiu (fig.2.5).

Astfel, urmare comparării valorii relative a depresării eșantioanelor de galenă în funcție de conținutul în acestea a sumei de metale (Pb, Cu, Zn, Fe) la același consum de sulfură de sodiu (50 g/t), la flotație s-a constatat că la creșterea sumei metalelor în eșantioanele gradul de depresare crește.

Probabil în acest caz are loc același fenomen ca și în situația flotației în mediu reducător a eșantioanelor de pirită cu însușiri electrofizice diferite, deoarece eșantioanele de galenă cu conținut mărit de metale vor poseda și concentrație mai ridicată de electroni liberi [13].

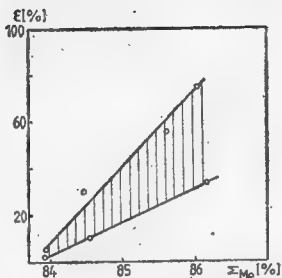


Fig.2.5. Reducerea relativă a extracției la flotația eșantioanelor de galenă provenite din diverse zăcămintele, în funcție de suma metalelor din mineral.

### 2.3. Influența prezenței comune a mineralelor în minereu asupra acțiunii cu apa și oxigenul și asupra flotației lor

Schimbări în compoziția și structura mineralelor au loc datorită acțiunii lor cu apa și oxigenul. Caracteristica schimbărilor superficiale ori mai profunde poate diferi în funcție de natura mineralelor ce se află în contact reciproc.

Sulfurile datorită neomogenității suprafețelor posedă o puternică activitate chimică față de oxigen și viteza de oxidare ori dizolvare a lor într-o proporție însemnată este mai mare dacă se oxidează în comun, aflându-se în contact. S-a stabilit că în procesul de oxidare ori în acțiunea sulfurilor cu reactivii un rol activ îl au curenții electrici ce apar în locul de contact al mineralelor ce posedă potențiale diferite. Diferența de potențial a mineralelor, aflate în contact, accelerează oxidarea și dizolvarea unuia dintre minerale. Mineralul cu potențial mai ridicat se va oxida mai încet, atunci cind nu este în contact cu alt mineral. Rezultatul măsurării potențialului diferitelor sulfuri („șirul Gottschalk-Buchler”) arată că cel mai ridicat potențial îl posedă marcasita (tabelul 2.2). Aceasta înseamnă că oricare sulfură aflată în contact cu marcasita se va oxida mai repede decît în contact cu altă sulfură.

Schema transformării sulfurilor în forma generală este următoarea. În primul stadiu sulfurile sint supuse acțiunii oxigenului și apei, urmare căreia au loc transformări profunde și de structură ale sulfurilor inițiale și se formează spre exemplu la oxidarea piritei și sulfurilor cuprifere, acid sulfuric,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  și  $\text{CuSO}_4$ , care la rindul lor acționează puternic asupra sulfurilor.

Acțiunea acidului sulfuric asupra sulfurilor conduce la formarea sulfatilor după reacția:



Tabelul 2.2

Potențialul mineralelor după Gottschalk-Buchler

Mineral	Potențial
Marcasit	+0,37
Argentit	+0,27
Calcopirită	+0,18 la +0,20
Covelină	+0,20
Pirită	+0,18
Bornit	+0,17
Galenă	+0,15
Calcozină	+0,14
Antimonit	+0,17—0,0
Electrod din sîrmă de cupru pur	0,0
Blendă	—0,2 la —0,40

Notă. Determinări în apă distilată; electrod de comparare cuprul.

iar ionii de  $\text{Fe}^{3+}$  acționează asupra sulfurilor după reacția:



în care Me este metal bivalent.

Specific pentru acțiunea  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  este faptul că transformarea sulfurilor în sulfați este însoțită de formarea acidului sulfuric care la rândul lui acționează asupra sulfurilor. Cel mai puternic  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  acționează asupra calcozinei, bornitului, moderat asupra marcasitei, piritei și slab asupra covelinei, blendei, calcopiritei.

Acțiunea  $\text{CuSO}_4$  asupra sulfurilor decurge după reacția:



Reacția este totală numai în lipsa oxigenului și apare de obicei sub nivelul apelor freatice. Această reacție are importanță deosebită pentru acțiunea ulterioară a mineralelor sulfurice cu reactivii de flotație, deoarece  $\text{CuSO}_4$  modifică esențial însușirile de flotație a mineralelor. Ordinea de acțiune a mineralelor cu sulfatul de cupru este: galenă, pirotină, blenda, calcopirită, bornit.

Pirita și covelina acționează slab, iar calcozina nu acționează cu  $\text{CuSO}_4$ .

Prezența comună în minereuri a mineralelor utile și sterile face ca flotabilitatea individuală a mineralelor să fie afectată reciproc.

În cazul pirotinei, cea cu structura hexagonală are o flotabilitate ridicată, iar cea cu structură monoclinică flotează prost. Mineralele de gangă (talc, carbonați, actinolit, hidroclorit) afectează negativ flotația pirotinei. Influența talcului se manifestă prin flotabilitatea lui mai ridicată decât a sulfurilor și, drept urmare, se acumulează în concentrat, reducându-i calitatea. Carbonații, actinolitul și hidrocloritul depresează flotația pirotinei, în primul rând a celei cu structură monoclinică.

Pirita se comportă diferit în funcție de caracterul mineralelor de gangă. Flotabilitatea ei este redusă în cazul rocilor alcaline și se depresează ușor în circuitele de flotație a galenei, blendei.

În roci acide pirita este activă, flotează împreună cu galena și se depresează greu cu var ori cianură [14].

Mineralele sulfurice (blenda, pirita) sînt activate de calcopirită, iar mecanismul activării decurge în trei etape: transferul ionilor de Cu în soluție stimulat de oxidarea calcopiritei, difuzia ionilor de Cu monovalent din soluție către suprafața mineralului și fixarea cuprului pe aceasta, urmată de formarea covelinei. Gradul de activare a blendei este în funcție de dozajul sulfatului de zinc, permanganatului de potasiu, saturarea cu oxigen și potențialul redox al mediului.

Pentru sistemul calcopirită — pirită în prezența xantaților se constată sorbția selectivă a colectorului la suprafața mineralului. În prezența varului, colectorul se desoarbe mai intens de pe pirită [15].

Indicatorii obținuți la flotarea selectivă depind într-o pondere însemnată de raportul dintre conținutul mineralelor supuse preparării.

S-a stabilit raportul cantitativ dintre extracția plumbului în funcție de conținutul (a) de zinc în minereu și s-a introdus noțiunea „modul Zn” care prin el reprezintă valoarea cu care se reduce extracția de plumb ca rezultat al asocierii galenei cu blenda, și va fi mai mare cu cît este mai mare raportul  $a_{zn}/a_{pb}$ . În cazul unui regim tehnologic stabil, modulul are

o valoare constantă (5,6 pentru minereu Tekeli; 2,9 pentru minereu Berezovsk etc) și reflectă selectivitatea procesului, gradul de dezasociere a mineralelor, eficiența regimului de reactivi. Pentru minereuri cu compoziție diferită, s-a folosit indicator complex — raportul dintre suma conținutului componentilor de gangă ( $\text{CaO} + \text{MnO} + \text{SiO}_2$ ) și fierul din minereu numit „modul după pirită”.

Ținând seama de conținutul de plumb în minereu s-a constatat creșterea extracției galenei pe măsura reducerii gradului de piritizare a minereului [16].

Feldspatii din roci ce au fost supuși dezagregării necesită consum ridicat de colector pentru flotație. Acest consum este urmarea faptului că în procesul de dezagregare a avut loc solubilizarea parțială a componentilor rețelei cristaline și formarea la suprafață a unei pelicule de sericit și caolină. Pentru reducerea consumului de colector este necesară condiționarea (atriția) mecanică urmată de înlăturarea șlamurilor.

### 3. MINERALIZAREA BULELOR DE AER

#### 3.1. Termodinamica adeziunii particulei minerale la bula de aer

Actul elementar de flotație se încheie prin formarea complexului bula de aer — particulă de mineral.

Posibilitatea formării complexului bulă — mineral, viteza de formare, durata existenței, depind de mulți factori printre care caracterul acțiunii reactivilor cu suprafața mineralului, udabilitatea mineralului, starea învelișului de apă cu care sînt înconjurate particulele.

Finalizarea actului elementar mai este determinată de condițiile de ciocnire a particulelor minerale de bulele de aer din turbureală, de saturarea turburelei cu aer, dimensiunea particulelor, supuse flotației și a bulelor de aer, densitatea turburelei ș.a.

Fenomenul de aderare instantanee a particulelor minerale la bula de aer este determinat de tendința către minimum a energiei libere superficiale a bulelor de aer și a particulelor minerale.

Particula minerală și bula de aer suspendate în apă, luate separat, posedă o suprafață mai mare și prin urmare energie superficială mai mare, comparativ cu energia rezultată după aderarea particulei la bula de aer. Astfel, la baza aderării stă al doilea principiu al termodinamicii conform căruia într-un sistem izolat instantaneu decurg acele procese care sînt însoțite de reducerea energiei libere [6].

Pentru lămurirea fenomenului de aderare a particulelor la bula de aer s-au propus două mecanisme: capilar și molecular [17].

Esența mecanismului capilar constă în faptul că prin apropierea particulei minerale de bula de aer, la atingerea unei grosimi determinate a peliculei de apă, datorită instabilității energetice a acesteia are loc atracția reciprocă dintre bulă și particulă.

Considerăm că înainte de aderare, bula de aer are suprafața  $S_0$ , rezerva de energie superficială  $\sigma_{l,a} S_0$ , iar particula minerală are tensiunea superficială  $\sigma_{m,l}$ . După aderare, suprafața bulei la interfața lichid-aer s-a schimbat devenind  $S_1$ , aderarea particulei la bula de aer a avut loc pe suprafața  $S_2$  denumită suprafața de separare solid-aer.

Energia liberă superficială înainte de aderare este  $\sigma_{l,a} S_0 + \sigma_{m,l} S_2$ , iar după aderare  $\sigma_{l,a} S_1 + \sigma_{m,a} S_2$ .

Aderarea este posibilă dacă:

$$\sigma_{l,a} S_1 + \sigma_{m,a} S_2 < \sigma_{l,a} S_0 + \sigma_{m,l} S_2$$



Energia de aderare a bulei și particulei exprimată prin cea necesară pentru desfacerea lor rezultă că diferență:

$$A = (\sigma_{l,a} S_0 + \sigma_{m,l} S_2) - (\sigma_{l,a} S_1 + \sigma_{m,a} S_2) = \\ = \sigma_{l,a} (S_0 - S_1) + S_2(\sigma_{m,l} - \sigma_{m,a})$$

Deoarece  $\sigma_{m,l} - \sigma_{m,a} = \sigma_{l,a} \cos \Theta$

$$A = \sigma_{l,a} [(S_0 - S_1) - S_2 \cos \Theta]$$

Energia de aderare considerată pe unitate de suprafață va fi:

$$W = \frac{A}{S_2} = \sigma_{l,a} \left[ \left( \frac{S_0 - S_1}{S_2} \right) - \cos \Theta \right]$$

Avind în vedere că de regulă bula de aer este mai mare decât particula minerală, se poate considera  $S_0 - S_1 \cong S_2$  și atunci energia de aderare va fi:

$$W = \sigma_{l,a} (1 - \cos \Theta)$$

Dacă  $\Theta = 0$ ,  $\cos \Theta = 1$ , atunci  $W = 0$ , adică atunci aderarea nu are loc deoarece în acest caz forțele de adeziune a apei la suprafața solidă sînt mai mari decât forțele de coeziune a apei și suprafața va fi total umezită de apă. În realitate  $S_0 - S_1 \neq S_2$  și energia de aderare după relația de mai sus este inexactă. La unghiuri  $\Theta > 100^\circ$  se poate folosi formula:

$$W = \frac{\sigma_{ls}}{2} (1 - \cos \Theta)$$

Rezultă că reducerea energiei superficiale a sistemului este mai mare cînd unghiul de contact este mai mare (adică cu cît este mai hidrofobă suprafața mineralului) și probabilitatea aderării mineralului la bula de aer de asemenea este mai mare.

Cu toată relația care există între aderare și valoarea unghiului de contact, aceasta nu se poate absolutiza deoarece asupra aderării în cazul flotației mai au influență mulți alți factori.

Așa, spre exemplu, casiteritul nu flotează cu alchilsulfați la concentrațiile acestora care asigură formarea unui unghi de contact cu energia de aderare sub 20 erg/cm<sup>2</sup>, pe cînd pirita flotează în aceste condiții deși energia lui de aderare este de 6 erg/cm<sup>2</sup>.

Dar pentru fiecare mineral între flotație și energia de aderare pînă la anumite valori ale acestora există relația: cu creșterea unghiului de contact, crește energia de aderare și extracția mineralului la flotație.

Determinările unghiului de contact se folosesc în studiul influenței reactivilor și altor factori asupra schimbării hidrofobității ori hidrofilității suprafeței minerale, în condițiile flotației ori în operațiile de pregătire. La determinarea capacității de colectare a reactivilor prin această metodă trebuie luat în considerare numai sectorul inițial al curbei, ce exprimă dependența unghiului de contact de concentrație, după care are loc apoi creșterea unghiului  $\Theta$  pe măsura creșterii concentrației reactivului.

Solubilitatea gazelor în apă descrește pe măsura scăderii presiunii. De aceea, la reducerea presiunii din apa ce conține gaze cantitativ apropiate de saturare, se vor degaja bule mărunde de gaze.

Bulele posedă energie liberă superficială și pentru formarea lor se consumă energia  $W_1$ .

$$W_1^* = W_a + W_b + W_c$$

unde:  $W_a$  este energia de formare a noii limite de separare a fazelor;

$W_b$  — energia de formare a cavității (de rupere a continuității apei);

$W_c$  — energie pentru umplerea cavității cu abur (necesară pentru evaporarea apei).

$$W_a = 4 \pi R^2 \sigma_{l,a}; \quad W_b = \frac{4}{3} \pi R^3 p; \quad W_c = -\frac{4}{3} \pi R^3 p_a$$

unde:  $R$  este raza bulei;

$p$  — presiunea în bulă;

$p_a$  — tensiunea aburilor lichidului.

Deci:

$$W_1 = 4 \pi R^2 \left[ \sigma_{l,a} - \frac{R}{3} (p_a - p) \right]$$

Dacă bula nu apare în volumul de apă (fiind din toate părțile înconjurată de ea) ci la suprafața solidă, atunci se consumă energia:

$$W_2 = S_2 \sigma_{l,a} + S_1 \sigma_{l,e} - S_1 \sigma_{s,l} + W_b + W_c$$

unde:  $S_1$  este aria suprafeței de aderare;

$S_2$  — aria suprafeței bulei (orientativ avînd forma segmentului de sferă).

Nesocotind valorile  $W_b$  și  $W_c$  (deoarece  $W_1$  este determinat în principal de valoarea  $W_a$ ) și efectuînd un șir de transformări obținem:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\Theta}{2}}{\sqrt[3]{3 \operatorname{tg}^2 \frac{\Theta}{2} + 1}}$$

Valoarea raportului  $W_1/W_2 > 1$ , prin urmare formarea bulei la suprafața solidă necesită un consum mai mic de energie, decît cel necesar pentru apariția bulei în volumul apei.

Cu cît este mai mare  $\Theta$ , cu atît îi este mai ușor bulei de aer să apară pe suprafața dată.

Cu alte cuvinte cu cît este mai hidrofobă particula minerală, cu atît este mai probabilă formarea pe ea a bulelor degajate din soluție [18].

Pe lîngă cele două procedee de formare a agregatelor mineral-bulă, la flotație are loc și al treilea procedeu, combinat, descoperit și cercetat de V.I. Klassen și la care pe particula minerală la început apare o bulă mărunță prin degajarea ei din soluție. La această bulă aderă o bulă mai mare, ce posedă o suficientă forță de ridicare pentru a putea antrena granula în spumă. Bula mare se contopește cu cea mărunță și numai apoi va adera la granulă.

Bula măruntă parcă ar activa suprafața mineralului, îmbunătățind aderarea ei la alte bule. Prin acest mecanism de „contopire” în actul de aderare a granulei la bulă, reducerea energiei libere a sistemului este mai mare, decât atunci când aderarea are loc prin ciocnire.

### 3.2. Cinetica formării complexului mineral – bulă de aer

Analiza cineticii formării complexului mineral – bulă de aer spre deosebire de analiza termodinamică are loc cu luarea în considerare a schimbărilor petrecute în timp.

După A.N. Frumkin, cunoașterea energiei superficiale la limita de separare a celor trei faze este insuficientă pentru lămurirea mecanismului de aderare a particulei minerale la bula de aer [17]. El a arătat că limita de separare solid-aer, în mediu de apă, nu este urcată și că la apropierea bulei de aer și a mineralului pelicula de apă dintre ele se subțiază pînă la grosimea de cîteva molecule (fig. 3.1).

Cînd pelicula de apă ajunge la o oarecare grosime, datorită instabilității energetice a ei, are loc atracția dintre mineral și bula de aer.

Variația energiei libere superficiale în funcție de grosimea peliculei de apă  $x$  se prezintă în figura 3.2.

La apropierea particulei minerale și bulei de aer la distanța  $< x_1$  (sub 0,1 microni), are loc o creștere a energiei libere. De aici rezultă că reducerea sfontană a grosimii peliculei în diapazonul de la  $x_1$  la  $x_2$  nu poate avea loc deoarece procesele spontane decurg numai dacă sînt însoțite de reducerea energiei libere.

Rezultă că există o oarecare barieră energetică care împiedică aderarea spontană dintre particulă și bula de aer. Această barieră în condițiile reale ale turburelii de flotație este învinsă datorită energiei cinetice a particulelor și datorită curenților turbionari.

Apropierea în continuare a particulei și bulei de la  $x_2$  la  $x_3$  are loc spontan, deoarece se reduce energia superficială. Această apropiere se termină prin ruperea peliculei de apă și aderarea particulei minerale la bula de aer sub acțiunea forțelor moleculare.

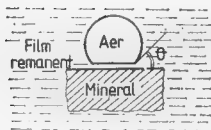


Fig. 3.1. Schema ruperii peliculei de apă dintre mineral și bula de aer.

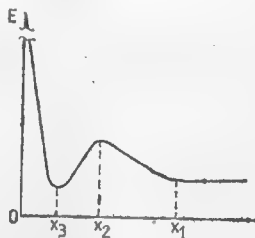


Fig. 3.2. Relația dintre energia liberă superficială și grosimea peliculei de apă.

Ruperea peliculei începe la grosimea ei între 100 și 1 micron, iar între suprafața mineralului și a bulei de aer se formează o suprafață de contact, acoperită cu o peliculă remanentă de apă cu energie de la  $x_3$  la 0.

Între grosimea peliculei remanente de apă și hidrofobitatea particulelor minerale există o relație determinată. Cu cât este mai mare hidrofobitatea particulei, cu atât este mai subțire pelicula remanentă de apă și cu atât mai bruscă trecerea curbei de la  $x_2$  la  $x_3$ .

Tăria de aderare (fixare) a particulei la bula de aer în punctul  $x_3$  este determinată de faptul că ruperea ei este însoțită de creșterea energiei libere superficiale și așa cum s-a arătat mai sus un asemenea proces spontan nu poate avea loc. Desprinderea particulei aderate la bula de aer mai este împiedicată și de creșterea unghiului de contact datorită histerezisului de udare.

Cinetica distrugerii filmului de apă, ce desparte bula și granula minerală, determină cinetica contopirii lor la ciocnire.

Granula și bula trebuie să se ciocnească în turbureală cu oarecare forță, necesară învingerii rezistenței filmului de apă. Timpul lor de contact trebuie să fie suficient ca apa să apuce a fi înlăturată din spațiul dintre suprafața granulei și bula de aer. Forța de ciocnire și timpul de contact sînt cu atât mai mici cu cât este mai hidrofoabă suprafața particulei minerale.

Influența reactivilor ce schimbă hidratarea suprafeței mineralelor asupra timpului de contact, necesar pentru aderare, rezultă determinînd timpul de contact al bulei cu particula minerală. Reactivii colectori vor reduce timpul, iar depresanții îl vor crește.

Are influență și forma particulei. Dacă particula se va ciocni cu bula, cu vîrfurile ascuțite, atunci condițiile ruperii filmului de apă și de înlăturare a apei din interstițiu sînt mai bune. Dimpotrivă la ciocnirea cu fațeta plană înlăturarea apei este îngreunată și aderarea mineralului la bulă se înrăutățește.

Ciocnirea particulei cu bula poate fi însoțită de o ulterioară alunecare a ei pe suprafața bulei, în timpul căreia de asemenea are loc ruperea peliculei de apă.

Acesta este mecanismul individual al alipirii particulei minerale. În turbureala din mașina de flotație are loc un număr infinit de ciocniri și procesul de aderare a bulelor are un caracter statistic. Numai parte din aceste ciocniri se încheie prin alipirea bulelor la particule. În multe cazuri, pelicula de apă nu poate fi ruptă și alipirea nu are loc.

Prin urmare, la flotație prin schimbarea parametrilor fizici și fizico-chimici se crează condiții ce asigură probabilitate mărită de alipire a bulelor către unele minerale și mai redusă către altele.

De regulă nu se poate realiza o diferențiere bruscă în hidratarea suprafeței tuturor mineralelor, este imposibil de asigurat condițiile cele mai bune ca toate mineralele ce dorim să le flotăm să treacă în spumă. De aceea, la flotație practic niciodată nu se realizează extracție 100%, în concentrate de puritate ridicată, și parte din minerale pregătite pentru flotație nu trec în spumă. În spumă mai trec parțial și mineralele de gangă:

Sarcina principală la flotație este de a crea condiții ce să asigure o separare cât mai deplină a mineralelor.

Agregate mineral-bulă se formează nu numai la ciocnirea particulelor cu bulele, ci și ca rezultat al degajării bulelor din soluție.

Cinetica degajării bulei este prezentată în figura 3.3.

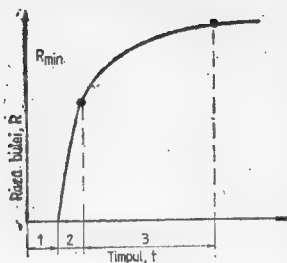


Fig. 3.3. Mecanismul apariției și creșterii bulelor la degajarea gazelor din soluție.

După reducerea presiunii și apariției, ca urmare a reducerii, a suprasaturării soluției cu gaze, în apa din turbureală pe parcursul intervalului de timp 1 bulele nu se formează. În acest timp, moleculele gazelor se deplasează către sectoarele în care lor le este mai ușor să se contopească, să rupă legăturile dintre moleculele apei și să formeze bula. Când în asemenea sectoare se acumulează o cantitate suficientă de molecule de gaze, acestea sub acțiunea forțelor Van der Waals (moleculare) în intervalul de timp 2 se contopesc și formează germenii bulei cu raza  $R_{min}$ . Acest proces decurge foarte repede: timpul caracteristic pentru intervalul 2 este de cca  $10^{-12}$ s.

De fapt bula se formează momentan.

Pentru ca germenii de bulă să fie stabil, raza lui trebuie să fie destul de mare.

Presiunea capilară în bulă  $P$  este funcție de raza  $R$  și tensiunea superficială  $\sigma_{l,a}$ .

$$P = \frac{2 \sigma_{l,a}}{R}$$

Dacă raza  $R$  va fi prea mică, atunci presiunea  $P$  crește într-atît încît gazele bulei (în concordanță cu legea lui Henri) se vor dizolva din nou. Condiția existenței stabile a germenului bulei constă în aceea că presiunea gazului din interiorul bulei să nu depășească presiunea externă a gazului în condițiile de suprasaturare a soluției [18].

Dacă notăm cu  $p$  presiunea gazului la care a avut loc saturarea, cu  $p_1$  presiunea externă a gazului asupra soluției după reducerea presiunii, atunci din condițiile de nedizolvare a bulei, presiunea gazului în interiorul ei, ce se compune din cea externă  $p_1$  și capilară  $P$ , trebuie să fie egală cu  $p$ .

De aici

$$p_1 + \frac{2 \sigma_{l,a}}{R_{min}} = p \quad \text{și} \quad R_{min} = \frac{2 \sigma_{l,a}}{p - p_1};$$

$$R_{min} \approx \frac{2 \sigma_{l,a}}{p - p_1} \approx \frac{2 \sigma_{l,a}}{K(C - C_1)}$$

unde:  $K$  este constanta în ecuația lui Henri;

$C - C_1$  — diferența dintre concentrația finală și inițială a gazelor în soluție, sau valoarea de saturare a soluției de gaze în apă;

$p - p_1$  — reducerea presiunii (cu condiția saturării inițiale cu gaze a soluției).

Ulterior pe parcursul timpului caracteristic intervalului 3, bula crește pe seama difuziei în ea a gazelor dizolvate.

La  $\Theta > 0^\circ$ , bulei apărute îi va fi ușor să miște moleculele apei de pe suprafața solidă, decît să le desprindă. Cu cît este mai puțin hidratată suprafața mineralului, cu atît mai ușor este să apară bulă pe ea. Similar

aderării particulelor la bulă, prin ciocnire, degajarea bulelor din soluție și aderarea la mineral are caracter statistic, rezultatele flotației cu aceste bule fiind determinate de probabilitatea apariției lor pe particulele minerale date. Această probabilitate crește cu creșterea hidrofobității suprafeței particulelor și a suprasaturării soluției cu gaze în apă.

Frecvent bulele degajate din soluție au dimensiuni foarte mici și nu sînt capabile să ridice particulele în spumă. Totuși și aceste bule favorizează viteza de flotare, ușurînd aderarea la particulele minerale a bulelor mai mari, ce posedă o suficientă forță de ridicare.

### 3.3. Adeziunea particulelor minerale la bula de aer, formele agregatelor particulelor de mineral și bulelor de aer

În condițiile reale ale turbulenței de flotatie apar forțe care tind să desprindă particula minerală fixată pe bula de aer (forțele de frecare, forța de greutate a particulei, forțele de inerție).

Valoarea cea mai mare o prezintă forțele de inerție [18]. Bulele mineralizate se mișcă după traiectorii arcuite cu viteze variabile. Forțele de inerție ce sînt proporționale cu masa particulelor vor tinde să le desprindă de pe bula de aer. În aceeași direcție acționează și forțele ce apar, ca urmare a ciocnirii reciproce a bulelor, cu organele de mașini precum și forțele de frecare a bulelor cu turbulența sau de celelalte bule.

Lucru mecanic al accelerației gravitației  $A$ , la o viteză uniformă de plutire a bulelor, se determină după relația:

$$A = \frac{a^5 \rho_1 g}{8 R}$$

în care:  $a$  — diametrul suprafeței de contact;

$\rho_1$  — densitatea mineralului în apă;

$R$  — raza bulei;

$g$  — accelerația gravitației.

Din formulă rezultă că forțele de desprindere vor fi mai mari cu creșterea densității și dimensiunilor particulei (în celelalte condiții constante).

La apariția forțelor de inerție posibilitatea desprinderii crește.

Pentru a contracara acțiunea acestor forțe și să nu se desprindă de bula de aer, particula minerală trebuie să se fixeze destul de puternic.

Forța de aderare  $F_a$  cu care bula de aer este reținută de suprafața mineralului (fig. 3.4) acționează pe perimetrul suprafeței de contact.

Forța de aderare  $F_a$  va fi egală cu produsul dintre valoarea acestui perimetru  $\pi d$  și componenta verticală a tensiunii superficiale  $\sigma_{l,a} \sin \Theta$  care atrage suprafața mineralului către bula de aer.

$$F_a = \pi d \sigma_{l,a} \sin \Theta$$

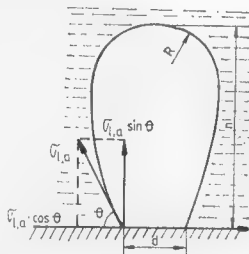


Fig. 3.4. Schema aderării bulei de aer la suprafața mineralului.

unde:  $d$  este diametrul suprafeței de contact mineral-bulă;

$\sigma_{l,a}$  — tensiunea superficială la interfața lichid-aer;

$\Theta$  — unghiul de contact.

Unghiul de contact, corespunzător echilibrului termodinamic al sistemului, caracterizează toate situațiile de variație a umectării mineralelor și prin urmare diferitele condiții de desfășurare a flotației selective.

În aceste condiții este interesant de cunoscut prezența și schimbarea peliculei de apă dintre bulă și suprafața solidă omogenă în diferite situații ale suprafeței. În condiții reale ale flotației selective separarea mineralelor are loc la diferențe ale tensiunii superficiale de  $10^{-11}$  J/m<sup>2</sup>, adică diferența dintre umectare și neumectare este infimă. Experimental dimensiunea peliculei se apreciază indirect prin măsurarea conductibilității electrice a soluției.

S-a stabilit că în actul elementar de flotație la suprafața hidrofoabă sub bula de aer nu s-a găsit pelicula de apă și urmare puternicei asocieri a apei datorită acțiunii intermoleculare la suprafața hidrofoabă pelicula de apă se rupe în părți izolate. La apropierea bulei de aer se rupe faza apoasă și se formează perimetrul de umectare [19].

Forța hidrostatică de ridicare a bulei de către lichid, respectiv forța de rupere după legea lui Archimede este:

$$F_{rup} = V g \rho$$

în care:  $V$  este volumul bulei;

$g$  — accelerația gravitației;

$\rho$  — densitatea lichidului.

De reținut că presiunea din interiorul bulei este mai mare decât presiunea hidrostatică a lichidului înconjurător, diferența fiind:

$$\frac{2\sigma_{l,a}}{R} - hg\rho$$

unde:  $h$  este înălțimea bulei (când presiunea aerului în toate sectoarele bulei este similară, iar presiunea apei la baza bulei crește comparativ cu presiunea la vîrf cu valoarea presiunii hidrostatice  $hg\rho$ ).

Această diferență de presiune din interiorul și din afara bulei conduce la apariția unei forțe suplimentare de rupere egală cu produsul dintre suprafața de contact  $\frac{\pi d^2}{4}$  și presiunea suplimentară  $\frac{2\sigma_{l,a}}{R} - hg\rho$ .

Condiția de echilibru a sistemului mineral — bulă de aer în ipoteza capilară de aderare este

$$F_a = F_{rup},$$

$$\text{adică } \pi d \sigma_{l,a} \sin \Theta = V g \rho + \frac{\pi d^2}{4} \left( \frac{2\sigma_{l,a}}{R} - hg\rho \right)$$

Dacă am crește raza bulei păstrînd valorile  $\Theta$  și  $\sigma_{l,a}$ , atunci  $\pi d \sigma_{l,a} \sin \Theta$  ar crește liniar și  $V g \rho$  ar înregistra o creștere de ordinul trei; de aceea există o valoare critică a diametrului bulei, valoare peste care echilibrul este deranjat și bula se desprinde.

Dacă analizăm cinetica desprinderii bulei de particulă vom constata că desprinderea începe prin reducerea suprafeței de aderare. În acest sta-

diu, apa înlătură aerul de pe suprafața de contact. Cu cât va fi mai hidrofobă suprafața, cu atât acest proces decurge mai greu și cu atât este mai puțin probabilă desprinderea bulei de suprafața solidă.

Pentru determinarea relației dintre greutatea particulei și hidrofobitatea ei se folosește relația:

$$G = 2 \pi r \sigma_{l,a} \left( \sin \Theta - \frac{r}{R} \right)$$

în care:  $G$  este greutatea particulei minerale;

$r$  — raza bulei de aer (conturul aderării);

$R$  — raza curburii în punctul de înălțime a bulei de aer.

Rezultă că

$$\sin \Theta = \frac{G}{2 \pi r \sigma_{l,a}} + \frac{r}{R}$$

Deci cu cât este mai mare greutatea particulei minerale ce trebuie flotată, cu atât mai mare trebuie să fie unghiul de contact necesar pentru aderarea particulei la bula de aer.

Aderarea mineralelor la bulele de aer este înlesnită de aerul degajat din turbureală. Prin amestecarea energică a turburelii, așa cum se produce în mașinile de flotație, se separă din soluție bule de aer foarte mici (microbule), care aderă la suprafața particulelor minerale hidrofobe. Aceste microbule ușurează aderarea bulelor mari la particulele respective, prin coalescența care se produce între bulele mari și microbulele fixate mai înainte la suprafața particulei.

După ipoteza moleculară a mecanismului de aderare se consideră că particula minerală aderă la bula de aer prin legăturile hidrocarburice ale moleculelor de colectori adsorbite de suprafața mineralului. După această ipoteză, particula minerală acoperită cu un strat monomolecular de colector prin ciocnirea cu bula de aer se fixează pe aceasta ca rezultat al pătrunderii capătului apolar al moleculei în interiorul bulei de aer. Această teorie nu a găsit recunoaștere, unii considerind-o ca un caz particular al ipotezei capilare.

Pentru ca să aibă loc flotația, o bulă de aer trebuie să adere la o particulă aflată în turbureală.

Presupunind că întotdeauna particula este mică, bulele noi vor purta particula la suprafață (fig. 3.5).

Dacă particula minerală este prea mare, se va desface de pe bulă și pentru ca flotația să aibă loc și să se separe granulele mărunte de cele grobe este necesar ca forța de aderare să depășească efectele greutății [20].

Ca rezultat al contopirii în turbureală a bulelor și particulelor minerale, condiționate cu reactivi, se formează diverse tipuri de agregate (fig. 3.6).

În cazul cel mai simplu asemenea agregate sînt formate dintr-o bulă la care a aderat o particulă. Cum în turbureală sînt o multitudine de particule, ele vor forma în zona inferioară a bulei un strat compact (fig. 3.6,a). În acest caz, suprafața bulei este folosită mai productiv.

În funcție de condițiile de flotație, particulele minerale ocupă de la 1—2% din suprafața bulelor (la flotația primară a minereurilor sărace ori în operațiile de control) la 20—30% din suprafață (la flotația cărbunilor ori



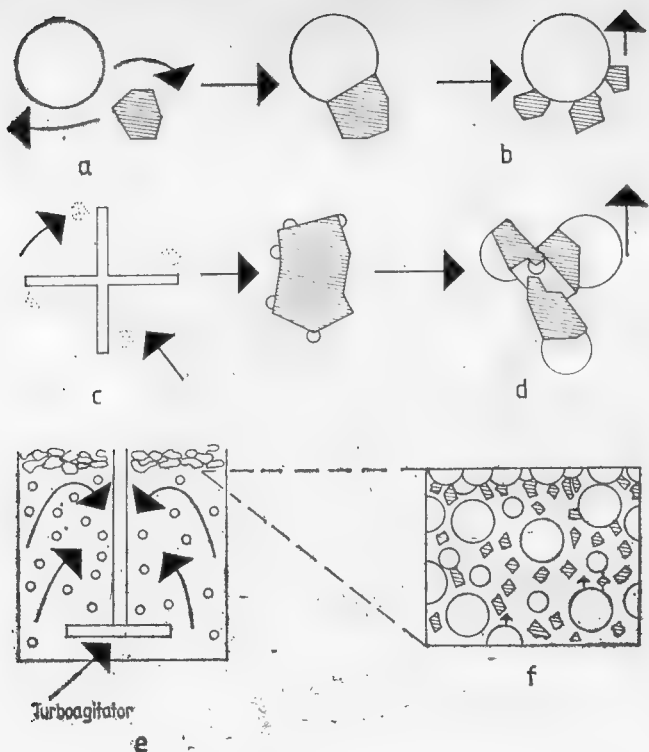


Fig. 3.5. Mecanismul de formare a agregatelor bulă — particule:  
*a* — deplasarea pe bulă; *b* — particule de mărime medie; *c* — precipitarea gazului; *d* — particule fine; *e* — transfer de masă; *f* — particule grosiere.

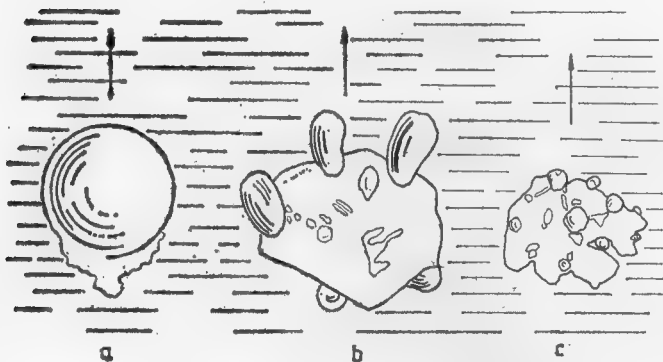


Fig. 3.6. Agregate ale particulelor minerale și bulelor de aer formate în turbureala de flotație.

la reflatări în cazul minereurilor). Pe lângă acest tip de agregate minerale-bule este posibilă flotația particulelor grobe individuale de către un grup de bule (fig. 3.6,b) și formarea grupurilor de particule și bule contopite, așa-numitele aeroflocoane (fig. 3.6,c). Pentru formarea unor asemenea agregate este necesară o puternică hidrofobitate, aerare puternică a tulburelii, agitare slabă, număr mare de particule supuse flotării raportat la unitatea de volum. Flotarea mineralelor de grup de bule este necesară când trebuie antrenate în spumă particulele grosiere. Flotația cu aeroflocoane folosește la maximum suprafața, forța de ridicare a bulelor și indică asupra unui regim de flotație optimizat.

În practica flotației sînt cunoscute cazuri de flotabilitate ridicată a șlamurilor minerale (dimensiuni de ordinul micronilor), ce are loc și în lipsa reactivilor colector și la concentrații reduse ale electrolitilor din soluții. Pentru asemenea particule, nesupuse forțelor inerției, este posibilă flotația fără formarea perimetrului trifazic de umectare, deoarece forțele de desprindere sînt echilibrate de forțele de atracție electrostatică și moleculară. Forțele necesare pentru aderarea și fixarea șlamurilor, la suprafața bulelor, au valoare mică comparativ cu cele necesare în cazul particulelor grosiere.

Prin încercări cu suspensii de cuarț și barită s-a constatat că aderarea particulelor minerale la bula de aer devine posibilă la o valoare ridicată a forțelor de coeziune a suprafețelor. Pentru șlamuri s-a constatat că flotația decurge în domeniul concentrațiilor reduse ale electrolitului, aceasta pentru că pentru aderarea lor la bulele de aer se necesită valori reduse ale forțelor de aderare.

Pe baza încercărilor s-au propus trei tipuri de agregate formate la flotația particulelor în medii apoase: agregare prin coagulare a particulelor și corespunzător ei flotația „șlamurilor” în domeniul concentrațiilor reduse a electrolitilor în lipsa ori prezența în consumuri mici a reactivilor colector, căreia îi sînt caracteristice forțe reduse de aderare și fixare; agregarea particulelor ca rezultat al acțiunii de salifiere a concentrațiilor ridicate de electrolit și corespunzător acesteia „flotația în saramură”, caracterizată de forțe mai puternice de aderare și fixare; floclarea cu reactivi colector ce are loc ca urmare a acțiunii forțelor hidrofobizante caracterizată de puternice forțe de aderare și fixare. Agregarea prin coagulare și flotația șlamurilor se deosebesc de salifiere și floclare, deoarece sînt dependente de temperatură.

Salifierea și floclarea au bază comună, deoarece creșterea concentrației electrolitului în saramură și creșterea gradului de hidrofobizare a suprafeței particulelor minerale, urmare tratării lor cu soluții de reactivi colector, cu concentrații crescînde, influențează în mod similar rezultatele agregării și flotației inclusiv la schimbarea temperaturii suspensiei.

### 3.4. Flotabilitatea mineralelor de diferite dimensiuni

În tulbureala de flotație sînt prezente particule de dimensiuni diferite, de la microni la cîțiva milimetri.

**Dimensiunea granulelor.** Granulația influențează probabilitatea formării agregatelor bule-granulă, rezistența adeziunii dintre bulă și granulă în timpul ridicării, precum și viteza de ridicare a agregatelor. Un rol esențial în formarea agregatelor îl are raportul dintre diametrul granulelor și

cel al bulelor. Pe baza teoriei probabilității se poate deduce că ciocnirea bulelor cu granulele se produce cu atît mai intens cu cît raportul dintre diametrul bulelor și al granulelor este mai mare.

Dimensiunea optimă a particulelor la care se obține flotabilitatea bună depinde de hidrofobitate și densitate. Cu cît este mai mare hidrofobitatea și mai redusă densitatea, cu atît poate fi mai mare dimensiunea granulei minerale supusă flotației. Cel mai activ se separă prin flotație particulele cu dimensiunea medie de la 0,1 la 0,2 mm (în unele situații limitele acestea pot diferi). Granulele de dimensiune medie se extrag cu viteză mărită în concentrat și necesită pentru flotație un consum redus de reactivi.

Cele mai pure fracțiuni de concentrate sînt cele grosiere, dacă bineînțeles lipsesc concreșteri.

Dezasocierea concreșterilor are loc la măcinare mai fină, ceea ce determină creșterea calității fracțiunilor cu dimensiune medie ale concentratelor. Fracțiunile finale ale concentratelor au calitate mai slabă, ca rezultat al selectivității scăzute la flotația fracțiilor fine. Sterilele de flotație cele mai sărace sînt cele cuprinse în clasele de granulație medie, fracțiunile mai grobe fiind îmbogățite în component util, urmare unei proaste flotații a fracțiilor grosiere și prezenței în acestea a unor importante cantități de concreșteri. Fracțiile fine de steril se îmbogățesc cu util mărunț datorită flotabilității reduse a fracțiilor fine. În condiții speciale (separarea în pat de spumă, în pat fluidizat), condițiile de flotație a fracțiilor grosiere sînt îmbunătățite, putîndu-se flota particule minerale cu dimensiuni de ordinul milimetrilor.

Tendința este de a crea condiții pentru a flota fracțiuni grosiere, atunci cînd pentru dezasocierea mineralelor este suficientă o măcinare mai grobă. Aceasta pentru că productivitatea secției de măcinare, îngroșare, filtrare, prelucrarea metalurgică ulterioară a concentratelor este mai eficientă, se înlătură influența dăunătoare a fracțiunilor mici asupra flotației fracțiunilor mari.

Dimensiunea particulelor minerale determină probabilitatea aderării și tăria fixării lor pe bule.

Probabilitatea ciocnirii cu bula, în condițiile date, crește o dată cu granulația și masa granulei. În această situație, rezultă o diferență mare între viteza de deplasare a bulelor și cea a granulelor în turbureală, ce crește posibilitatea ciocnirii lor.

Probabilitatea fixării pe măsura creșterii granulației scade deoarece cresc forțele de desprindere.

La consumuri mai mari de colector, pe seama creșterii hidrofobității va crește probabilitatea fixării. Rezultă că pentru granulele mici flotația lor depinde în principal de probabilitatea ciocnirii lor cu bulele, iar pentru granule mari de probabilitatea unei fixări stabile pe bula de aer.

În turbureli dense crește probabilitatea ciocnirii granulelor mici cu bulele și se crează condiții mai bune pentru transferul acestora în spumă.

Dimpotrivă granulele mari flotează mai bine în turbureli diluate cînd acțiunea forțelor de desprindere este mai redusă. Influența dimensiunii granulelor asupra aderării lor la bula de aer explică flotabilitatea mai bună a particulelor cu granulație medie, deoarece ambele probabilități au valori mari, produsul lor fiind de asemenea mare. La flotația particulelor cu dimensiune limită (prea mari ori prea mici), unul din comultipli este foarte mic și determină valoarea redusă a produsului probabilităților și prin urmare proastă flotabilitate a particulelor [2].

În condițiile reale ale turburelii de flotație, turbulența joacă un rol determinant în desfășurarea procesului, ea fiind răspunzătoare pentru transportul particulelor, pentru formarea agregatelor. Descompunerea turbulență a agregatului se realizează prin solicitarea la forfecare, motiv pentru care agregatul poate fi stabil numai pînă la o anumită dimensiune a granulelor,  $R_{p \max}$  [21].

Acest lucru are drept urmare faptul că particulele se pot flota numai pînă la dimensiunea  $R_{p \max}$ . În afară de aceasta, flotația va depinde de dimensiunea bulelor care trebuie să permită o forță portantă minim corespunzătoare a agregatului. Dimensiunea particulelor condiționate prin forța portantă maximă a bulelor este în primă valoare aproximativ egală cu

$$R_{p \max 1,2} \approx R_b \left( \frac{\rho_{fl}}{\rho_p} \right)^{1/3}$$

unde  $R_b$  este dimensiunea maximă a bulelor în cîmpul cu turbulență;  
 $\rho_{fl}$  — densitatea fluidului;  
 $\rho_p$  — densitatea particulei.

Dimensiunea maximă a bulelor în cîmpul cu turbulență rezultă din relația

$$R_{b \max} = \frac{1}{2} W_{e \text{ critic}} 0,6 \left( \frac{\sigma}{\rho_{fl}} \right)^{0,6} \varepsilon_b^{-0,4}$$

în care  $W_{e \text{ critic}}$  este indicele critic al lui Weber egal cu cca 1,0;  
 $\varepsilon_b$  — energia de disipare în zona de dispersare a aerului;  
 $\sigma$  — tensiunea superficială.

După A.M. Gaudin [3], valoarea maximă orientativă a particulei flotante rezultă din relația

$$d_{\max} = \left[ \frac{4 \sigma_{l,e}}{(\delta - 1) g} \right]^{1/2}$$

în care  $\sigma$  este tensiunea superficială;  
 $\delta$  — densitatea particulei;  
 $g$  — accelerația gravitației.

Cele prezentate sînt valabile pentru aderarea particulelor la bule prin ciocnire. Dacă bulele mineralizate se formează prin degajarea gazelor din soluție, atunci ciocnirea particulelor cu bulele lipsește și probabilitatea flotării este determinată de stabilitatea fixării particulei pe bule. Prin urmare, în această situație se îmbunătățesc condițiile de flotație a fracțiilor fine.

**Influența șlamurilor.** Tulbureala de flotație totdeauna conține particule de șlam în ponderi diferite, atît de natură primară (prezente în mine-reu) cît și secundară (rezultate la măcinare).

Șlamurile se deosebesc prin particularități fizice și fizico-chimice (suprafața specifică mare, capacitate de adsorbție și solubilități ridicate), particularități ce afectează flotația (fig.3.7).

Cauza principală a flotației dificile a fracțiilor fine se consideră probabilitatea redusă a acestora de a se ciocni cu bule de aer. Din calcule



Compararea diametrului critic al particulelor determinat experimental și rezultat din calcul

Mineralul	Greutate specifică [g/cm <sup>3</sup> ]	Diametrul critic [ $\mu$ ]		Condițiile în care s-a determinat diametrul critic
		valoare experimen- tală	calculată	
Galenă	7,5	20	14,6–20,5	Laborator
Galenă	7,5	5	14,6–20,5	Industrial
Galenă	9,5	9,3	14,6–20,5	Industrial
Galenă	7,5	10	14,6–20,5	Industrial
Wolframit	7,3	10–20	15,0–21	Laborator
Wolframit	7,3	10–20	15,0–21	Industrial
Scheelită	6,0	20	16,7–23,4	Laborator
Hematit	5,1	100–20	18,4–25,8	Laborator
Hematit	5,1	60	18,4–25,8	Industrial
Barită	4,4	10	20,8–28,4	Laborator
Barită	4,4	20	20,8–28,4	Laborator
Barită	4,4	40	20,8–28,4	Laborator
Alunit	2,6–2,8	44	28,5–40,2	Laborator
Sulf	2,08	20–60	36,0–50,3	Industrial
Cărbune	1,6	60	48,3–67,6	Industrial
Cărbune	1,6	40	48,3–67,6	Industrial
Cărbune	1,6	60	48,3–67,6	Industrial

— creșterea consumului de reactivi;

— reducerea vitezei de flotație;

— înrăutățirea flotației fracțiilor grobe și impurificarea sterilului cu fracții fine utile, urmare flotației reduse a acestora.

La flotația minereurilor și cărbunilor rar se manifestă în același timp toate formele de influență negativă a șlamurilor [2].

Influența dăunătoare a șlamurilor se explică prin următoarele:

— șlamurile acoperă fracțiile grobe formând înveliș ce împiedică aderența acestora la bula de aer; acest înveliș din șlamuri de regulă este hidratat, hidrofilizează particula grobă împiedicând flotarea ei;

— șlamurile flotoactive în condiții favorabile acoperă bula de aer formind o „carcasă” către care pătrund greu mineralele utile; din această cauză are loc îmbogățirea cu mineral util a sterilului;

— șlamurile avind suprafața specifică mare adsorb din turbureală o mare parte din reactivi, lipsind fracțiile grobe de reactivii necesari;

— avind suprafața specifică mare, șlamurile necesită consum ridicat de aer pentru flotație (de zeci de ori), ceea ce cu mașinile actuale este greu de asigurat; din acest motiv în condițiile insuficienței aerului, flotația șlamurilor decurge lent, parte din ele nu apucă să floteze și se pierd în steril;

— particulele fine de gangă impurifică produsul spumă și urmare acestui fapt hidrofobizează și flotează parțial, sau sînt antrenate mecanic în spumă;

— la flotația sulfurilor, suprafața fracțiilor fine este mai puternic oxidată decât cea a fracțiilor grobe, ce de asemenea conduce la reducerea extracției;

— capacitatea de adsorbție ridicată a șlamurilor de regulă împiedică separarea mineralelor.

În afară de acestea mediul de flotație este afectat negativ de prezența șlamurilor deoarece se înrăutățesc însușirile reologice ale turburelii [25].

O dată cu creșterea conținutului șlamurilor scade fluiditatea mediului, se reduce capacitatea de trecere a materialului.

Pentru reducerea influenței dăunătoare a șlamurilor se practică:

— adaos de peptizanți pentru prevenirea formării învelișurilor de șlam pe minerale și bule;

— separarea în turbureli diluate, condiții în care se reduce antrenarea șlamurilor în spumă;

— dozarea fracționată a reactivilor cu scopul menținerii constante a concentrației acestora în turbureală și a uniformizării procesului pe întreg frontul flotației;

— dozarea de reactivi ce reduc adsorbția de către șlamuri a colectoarelor (sulfura de sodiu împiedică adsorbția xantaților de către argile);

— separarea prealabilă a turburelii în șlamuri și fracție groabă, contactul separat al lor cu reactivii și flotația lor separată ori comună;

— adaos de fracții grobe în turbureală;

— deșlămarea prealabilă urmată de flotația turburelii deșlămate.

Utilizarea unora ori altora dintre măsuri se stabilește experimental.

**Creșterea selectivității la flotația șlamurilor.** Extragerea în spumă a fracțiilor fine ale tuturor mineralelor nu ridică probleme. Adaosul în turbureală a reactivilor colectori conduce la floclarea colectivă a șlamurilor și la flotația lor. Flotația selectivă a șlamurilor ridică probleme deosebite, fiind necesară realizarea unei hidrodinamici specifice a procesului și regim de reactivi adecvat (densitate turbureală, viteză de agitare, granulație, temperatură, aerare, reactivi specifici etc.).

S-au conturat căile de rezolvare a problemei [22], cu scopul separării granulației fine, folosind flotația cu ulei apolar, cu purtători și floclarea selectivă (fig. 3.8).

**Flotația flocoanelor și agregatelor.** Principiul procedurii constă în faptul că particulele fine pot fi floclate prin adaosul de polimeri ori se dirijează astfel concentrația electrolitului încât se ajunge la agregarea particulelor izolate. Flocoanele și agregatele se depun pe bulele de aer și sint evacuate din proces.

De exemplu la flotația minereurilor de taconite inițial materialul fin măcinat se peptizează cu silicat de sodiu ori alți reactivi, apoi se dozează un floclant selectiv (amidon cu structură ramificată). După condiționare, par-

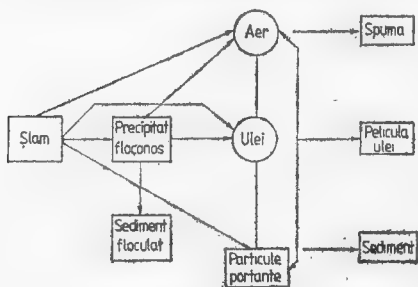


Fig. 3.8. Procedeu de flotație pentru granule fine.

ticulele de silicați rămin în turbureală, iar cele de oxizi de fier floculează și se separă după decantare.

În cazul silvinei separarea fracțiilor grobe necesită deșlămare prealabilă. În acest scop, înainte de flotația fracțiilor grobe și fine separate, șlamul se floculează cu un polimer, iar după adaosul unui colector se floculează. La instalațiile canadiene de preparare a sării de potasiu, deșlămarea prin flotație a fost considerată ca fiind esențială comparativ cu cea clasică, deoarece șlamul adunat este format în principal din minerale argiloase și se deosebește la suprafață de mineralele de sare. Privind mineralele sulfurice, în prezent s-au acumulat multe lucrări destinate evitării influenței dăunătoare a șlamurilor în procesul de separare selectivă. Ca o cale deosebită s-a remarcat folosirea agregării selective prin metoda floculării cu polimeri sintetici ori îmbunătățirea flotației fracțiilor fine folosind acțiunea combinată a colectorilor și floculanților.

Este posibilă folosirea reactivilor colector polimeri cu greutate moleculară mare care acționează cu particulele de șlamuri având grupele funcționale inoculate în carcasa de polistiroil, polivinil. Aceste carcase pe lângă grupele funcționale menționate mai dispun de radicali — silicon, fluor — carbon ș.a., care asigură particulelor floculate hidrofobitatea necesară. Greutatea moleculară a unor asemenea colectori este  $10^5$ — $10^7$ . Regulatori ai flotației sînt pH-ul, potențialul redox, precum și dozele de polimeri concurenți cu greutate moleculară redusă [23].

Prin cercetări s-a stabilit că polimerii anionici și neionogeni sînt reactivi selectivi în raport cu sulfurile și practic nu floculează cuarțul.

Polimerii cationici sînt floculanți selectivi numai la concentrații reduse (sub 0,05 mg/l). Flotația galenei cu granulație diferită se aplică la dozele minime de floculant, iar dozajul de carboximetilceluloză în circuitul industrial de flotație a plumbului a redus pierderile de zinc.

**Flotația cu minerale purtători** constă în adăugarea în turbureală a fracțiilor grobe hidrofobe ori hidrofobizate la care în prezența unor cantități mici de colector vor adera particule fine ale anumitor minerale. Mecanismul flotației cu purtători constă în faptul că particulele fine, ce urmează să se floteze, se trec la materialul purtător flotabil cu o granulație mare, pentru aderare, iar apoi conform procedurii de flotație cu spumă vor pluti. Totodată se reține că forța de aderare între o particulă mică și una mare este mai mare decît cea dintre o particulă mică și o suprafață la limita de separare aer/apă.

Problema fizico-chimică constă în obținerea unei aderări selective numai a particulelor separabile. Suprafața granulelor purtătoare trebuie astfel tratată încît aderarea particulelor fine să decurgă activ. Uneori drept purtător este indicat să se folosească concentrat grosier obținut în etapele anterioare. Cu toate că procedeul se discută de mai mulți ani, pînă în prezent s-a aplicat în practică în Statul Georgia (SUA).

Ca material purtător s-a utilizat calcarul în granule de 40 — 100  $\mu\text{m}$ . Agregatul din calcar și anatas se floculează prin utilizarea drept colector a acidului oleic. S-a propus un procedeu de flotație a materialelor fine rezultate la prelucrarea minereurilor de cassiterită, fosfați, taconite, wolframit, tantalit, zircon, columbit, scheelită, magnezită, uraninit, calcopirită, calcozină, cuprit. Ca purtător se folosește sticlă, calcită, magnetită, cuarț, oxizi, hidrați ș.a., cu dimensiuni de 10 — 150  $\mu\text{m}$ , densitate peste 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Cele mai adecvate purtătoare s-au dovedit particulele de trihidrat de aluminiu. Particulele purtătoare în prealabil se prelucreează cu produse de conden-



sare, de exemplu cu alcanolamina, acizi grași, la conșum de 0,02 — 0,1% raportat la greutatea particulelor purtătoare [24].

În tehnica de preparare s-a constatat că este mai rentabilă aplicarea flotației cu purtători, pentru epurarea apelor reziduale. Chiar și în dispersarea coloidală, impuritățile apărute cum ar fi bacteriile, mineralele argiloase, oxizi metalici și acizi humici se depun pe suprafața activă a particulelor minerale.

**Flotația cu uleiuri și emulsii** într-o oarecare măsură este similară cu procedeul flotației cu purtători. La picăturile de ulei aderă fracțiunile de șlamuri ale anumitor minerale pregătite pentru separare. Se cunosc foarte multe variante: extracția fluid/fluid cînd se renunță la adaosul de aer; flotația uleioasă cînd particulele se colectează în picături de ulei și apoi aderă la bule; flotația prin aglomerare la care particulele hidrofobizate în prealabil cu un colector se agreghează în picături de ulei și apoi aderă la bule; aglomerarea sferică la care se formează agregate de ulei și material valoros sub formă de bule care apoi se separă prin cernere la 0,5— 1 mm.

Dintre variantele menționate aplicație industrială și-au găsit colecătorii apolari dozați pentru îmbunătățirea flotației șlamurilor de cupru cementat și în ultimul timp la prelucrarea cărbunilor pentru cocs la care rezultă cenușă și umiditate în produsul final, mai reduse decît în cazul flotației cu spumă [22].

**Flotația în coloană** este o variantă a flotației cu spumă la care datorită specificului aparatului flotația decurge într-un spațiu mare, pe parcursul unui interval de timp mai îndelungat ce oferă o mai mare probabilitate de coliziune între particulele minerale și bulele de aer.

În afară de aceasta, în partea superioară a aparatului apare un efect de curățire datorită desprinderii de către bule a particulelor hidrofile ce au fost antrenate mecanic.

Procedeul a fost aplicat în mai multe cazuri la flotația minereurilor neferoase fin concrescute, la flotația minereurilor cu molibden unde s-au dovedit mai avantajoase decît mașinile de flotație pneumomecanice.

**Specificul flotației fracțiilor grobe.** Pentru flotație există și limita superioară a granulației la depășirea căreia în condițiile date particulele nu vor mai flota. Nivelul practic obișnuit pentru limita superioară de granulație extrasă la flotația în condiții obișnuite se prezintă în tabelul 3.2.

*Tabelul 3.2*

**Limita superioară a granulației particulelor flotante**  
(după calcule orientative și obținute în practică)

Minerale	Dimensiunea granulației maxime flotante [mm]	
	Calculată (orientativ)	Obținută în practică
Sulfurice	2—4	0,15—0,25
Nesulfurice polare	3—5	0,2—0,3
Cărbune	10—13	1—2
Sulf nativ	6—8	0,5—1

Cum rezultă din tabel practic se pot flota particule de cca. 10 ori mai mici decât rezultă din calcule orientative. Cauza acestei diferențe este că în calcule s-a luat în considerare că forța de desprindere este determinată de greutatea granulei în condiții statice, pe cînd de fapt desprinderea particulei de bulă are loc sub acțiunea forțelor de inerție. După calculele lui *M. A. Eeigles* forțele de inerție desprind particula de pe bulă cu o forță de 1,5 — 8,6 ori mai mare decât forța aferentă a greutății particulei. Bula cu particula aderată se deplasează în turbureală după traiectorie foarte neregulată, lovindu-se de organele mașinii de flotație, de alte bule, schimbîndu-și brusc viteza și direcția de mișcare. Urmare acestei deplasări, forțele de desprindere se amplifică. În condiții statice, forțele de desprindere variază proporțional cu diametrul mediu al particulei la cub (proporțional cu volumul determinat de masa particulei). În prezența unor accelerații importante, ce de regulă au loc, forțele de desprindere au valoare și mai mare. Cu creșterea dimensiunilor particulei flotate apare o contradicție: în timp ce tăria de fixare a particulei la bulă crește proporțional orientativ cu dimensiunea particulei la pătrat [26], forțele ce o desprind de bulă cresc proporțional cu greutatea, respectiv cu dimensiunea particulei la cub. Urmare acestui fapt, peste o anumită limită de granulație, particulele nu se pot menține pe bule în procesul de flotație. Pentru ridicarea în spumă a particulelor mari, sînt necesare bule foarte mari (diametru peste 5 mm) care sînt foarte instabile și de regulă se descompun în bule mai mici. Pentru flotația particulelor grobe trebuie realizate următoarele condiții:

— maximum de hidrofobitate prin dozare de reactivi colectori cu activitate mărită;

— dozarea de reactivi apolari insolubili cu scopul creșterii tăriei de fixare a particulei pe bule;

— aeratia puternică în scopul asigurării condițiilor de flotare în grup a particulelor grobe de către mai multe bule de aer. Flotația în grup la aeratie mărită este posibilă dacă în turbureală sînt și suficiente bule mici. În condițiile aeratiei puternice, particulele mari sînt ridicate de valurile repetate de bule purtătoare, iar creșterea aeratiei trebuie să nu fie însoțită de agitare puternică;

— crearea de curenți ascendenți de turbureală în zona mediană a mașinii de flotație, ce asigură condiții ce ușurează trecerea particulelor mari în spumă și reduc la minimum forțele inerțiale de desprindere;

— prezența unui strat de spumă liniștit, stabil și nu prea gros precum și o evacuare a spumei fără prea mari pierderi de particule mari din spumă.

Pentru calculul granulației critice și optime a particulelor flotabile în mașini cu curenți de turbureală variabili se folosește relația:

$$\sigma_{l,a} \sin \Theta = C \frac{K}{\pi \pi} (\Delta - \rho) d_{cr}^2 + \frac{\pi d_{cr}}{4} \left( \frac{2\sigma_{l,a}}{R} - \rho g h \right)$$

în care:  $\sigma_{l,a}$  este tensiunea superficială la limita de separare lichid/aer, din/cm

$\Theta$  — unghiul de contact, grad;

$C$  — accelerația desprinderii particulei de la bulă, cm/s<sup>2</sup>;

$K$  — coeficientul de proporționalitate între cubul diametrului particulei și volumul ei (nedimensional);

$\pi$  — raportul diametrului suprafeței de contact și diametrul particulei (nedimensional);

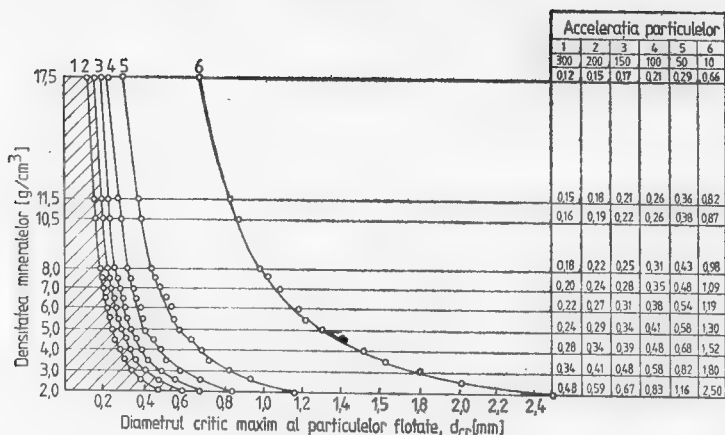


Fig. 3.9. Granulația maximă relativă a particulelor flotante la diferite accelerații ( $\text{m/s}^2$ ) ale desprinderii lor de bula de aer.

La constante:  $\theta = 90^\circ$ ;  $\sigma_{l,a} = 70 \text{ din/cm}$ ;  $K = 3/4$ ;  $R = h = 2$ ;  $x = 1/4$ ; accelerația desprinderii de bula 1 — 300; 2 — 200; 3 — 150; 4 — 100; 5 — 50; 6 — 10  $\text{m/s}^2$ .

- $\Delta$  — densitatea mineralului,  $\text{g/cm}^3$ ;  
 $\rho$  — densitatea lichidului,  $\text{g/cm}^3$ ;  
 $d_{cr}$  — diametrul critic maxim al particulei în spumă,  $\text{cm}$ ;  
 $g$  — accelerația forței de greutate,  $\text{cm/s}^2$   
 $h$  — înălțimea bulei,  $\text{cm}$ .

În figura 3.9. se prezintă rezultatul calculelor dimensiunii critice a galenei și blendei la accelerații ale desprinderii particulei de bula de 10 — 300  $\text{m/s}^2$ , echivalente cu accelerația agitării turburelii de la 10 g la 30 g [27].

Calculele arată că pe măsura reducerii accelerației agitării turburelii dimensiunea critică a particulei din spumă poate fi crescută mai mult decât pe seama alegerii reactivilor colectori mai eficienți.

Astfel pe seama reducerii agitării de două ori dimensiunea critică a galenei crește de la 0,17 la 0,25 mm, pe când prin mărirea unghiului de contact de la  $60^\circ$  la  $90^\circ$  dimensiunea particulelor flotabile ale aceluiași mineral crește doar la 0,19 mm.

Practicarea flotației la dimensiuni mai grobe a particulelor este strâns legată de caracteristica texturii și structurii substanței utile, adică de forma, dimensiunile și repartizarea spațială a mineralelor.

Specificul structural-textural influențează asupra alegerii schemelor de măcinare-concentrare.

Flotația sulfurilor la măcinare mai grobă este posibilă la dezasocieri ale conșterilor de ordinul zecimilor de milimetru, iar flotația cărbunelui, grafitului, sulfului la dimensiuni mai mari. Dacă mineralele utile sînt asociate reciproc iar agregatele lor reprezintă incluziuni mari în gangă, pentru asemenea minereuri se practică flotația bistadială cu obținerea în primul stadiu a sterilului final și a unui concentrat sărac, care în al doilea stadiu

se remacăină și se îmbogățește prin flotație. Sînt situații cînd mineralele utile sînt prezente ca incluziuni mari și mărunte în masa de gangă.

Asemenea minereuri se macină grob, se flotează un concentrat final, sterilul flotației ce conține concreșteri se macină și se flotează din nou pentru extragerea restului de minerale utile.

Flotația la măcinare grobă a minereurilor permite reducerea consumului de energie la măcinare, creșterea productivității la măcinare, flotare, desecare, precum și îmbunătățirea calității concentratelor.

### 3.5. Coalescența particulelor minerale în turbureală

Flotabilitatea particulelor minerale în parte depinde și de coalescența reciprocă a acestora. Aceasta are loc:

- cînd particulele posedă hidrofobitate naturală ridicată (ex. sulful nativ măcinat fin se contopește în apă formînd cocoloașe bulgări)
- cînd în turbureală se realizează o concentrație optimă de electroliți (ex. sulfat de calciu ș.a.)
- la dozarea în turbureală a reactivilor colectori ce acționează cu suprafața mineralelor.

Similar aderării bulelor cu particulele minerale și alipirea mineralelor între ele este un proces probabil ce depinde de ciocnirea acestora. Alipirea particulelor minerale are loc la suprafața acestora sub acțiunea forțelor moleculare necompensate. Alipirea este împiedecată de presiunea de despicare a filmului de apă dintre particule. Prin urmare, pentru alipirea particulelor este necesară reducerea la minimum a presiunii de despicare a filmelor de apă [2].

*P. A. Rebinder* separă procesele de alipire a particulelor în procese de coagulare și procese de floculare [5].

Coagularea are loc în lipsa colectoarelor, de exemplu la acțiunea suprafețelor minerale cu electroliții anorganici prezenți în turbureală.

Sub acțiunea electroliților, stratul difuz al învelișului ionic al particulei se comprimă într-atît că particulele se apropie pînă la distanța  $h$ , echivalentă cu raza de acțiune a forțelor moleculare, și în această situație are loc alipirea particulelor (fig. 3.10, a).

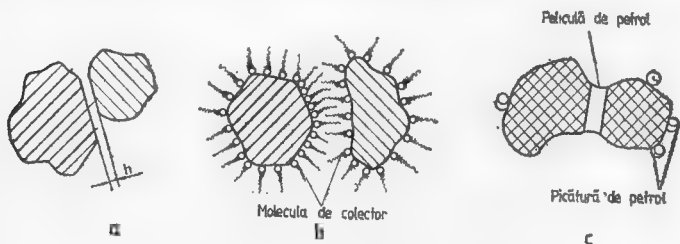


Fig. 3.10. Schema alipirii particulelor minerale în turbureală:

a — pe seama forțelor intermoleculare a particulelor (la distanța  $h$  echivalentă cu raza de acțiune a forțelor van der Waals); b — urmare cuplării radicalilor hidrofobi ai moleculelor de colectori fixați pe particule; c — cu ajutorul peliculelor de reactivi apolari ce leagă particulele hidrofobe.

Coagularea are loc la concentrații determinate de electroliți ce asigură valori minime ale potențialului electrocinetic. Rezultă că de regulă coagularea conduce la reducerea valorii potențialului electrocinetic, mai corect la subțierea învelișului hidratat legat de dublul strat ionic al suprafeței. Când dublul strat ionic devine suficient de subțire, prin el este posibilă legarea particulelor și formarea de fulgi din particule coagulate. Particulele rămân însă suficient de hidrofile și flotația nu are loc, aceasta deoarece electroliții anorganici de regulă nu reduc potențialul total al suprafeței și nu reduc hidratarea.

Pentru flotația selectivă este obligatorie prezența în turbureală pe lângă electroliți, ce servesc ca modificatori (regulatori ai proceselor chimice și de adsorbție la suprafața particulelor), și a reactivilor cu rol de hidrofobizare chiar parțială a unor sectoare superficiale a particulelor.

Flocularea are loc prin cuplarea grupelor apolare ale reactivilor ce se află la suprafața particulelor. Aceste grupe pot fi fie radicali apolari ai reactivilor colectori, fixați pe minerale (fig. 3.10, b), fie reactivi apolari — uleiuri (fig. 3.10, c). În ambele situații, flocularea decurge cu atât mai puternic, cu cât mai puternică este hidrofobizarea cu reactivi a suprafeței, ceea ce indică asupra creșterii capacității de flotare a mineralelor. Flocularea excesivă este dăunătoare, deoarece formarea de flocoane grele conduce la depresarea flotației.

Indiferent cum a fost pregătită pentru alipire suprafața mineralului (prin coagulare ori floculare) pentru a avea loc alipirea este necesară ciocnirea particulelor, ciocnire ce are loc prin agitarea turburelii. Ciocnirea mai este favorizată de polidispersitatea granulometrică și minerală și de densitatea turburelii, adică de distanța dintre particule. Pe măsura creșterii densității crește probabilitatea ciocnirii și alipirii particulelor.

Contrar, diluarea turburelii conduce la reducerea sensibilă a alipirii. Alipirea particulelor minerale în turbureală afectează tehnologia și indicatorii de flotație astfel

- alipirea neselectivă reduce selectivitatea flotației și calitatea concentratelor;

- alipirea șlamurilor pe particulele mai grobe de regulă afectează negativ flotația;

- formarea agregatelor mari, greu flotabile, poate conduce la creșterea pierderilor de minerale utile în steril.

Din aceste considerente în practică se iau măsuri pentru reducerea alipirii particulelor.

Există procedee fizico-chimice și fizice ce reduc ori previn total alipirea particulelor. Procedeele fizico-chimice constau în dozarea în turbureală a reactivilor regulatori ce reduc la minimum forțele de legătură și le cresc pe cele de respingere. Ca rezultat al dozării lor, are loc peptizarea particulelor ce se obține prin dozarea către turbureală a silicaților, carbonaților, sulfurilor ori cianurilor metalelor alcaline (frecvent silicat de sodiu, pirofosfat de sodiu ș.a.).

Printre procedeele fizice se folosește diluarea turburelii, înlăturarea șlamurilor, schimbarea vitezei de condiționare, care pot afecta aerația turburelii, condițiile de spumare, timpul de flotație.

### 3.6. Probabilitatea și cinetica procesului de flotație

Analiza mecanismului proceselor de mineralizare a bulelor în flotație indică complexitatea acestuia. Aceeași particulă minerală în funcție de condițiile ciocnirii cu bula poate adera și se poate fixa ori poate să nu adere. Procesul real se complică și prin faptul că în acțiune participă particule ale diferitelor minerale, cu deosebite însușiri fizico-chimice ale suprafeței, cu forma și dimensiuni diferite. Complexitatea apare și urmare poldispersității bulelor și condițiilor diferite de mineralizare a lor în mașina de flotație. O apreciere corectă a procesului de flotație poate fi făcută având în vedere mecanismul de mineralizare a bulelor și caracterul statistic al acesteia. În flotație participă milioane de bule și miliarde de particule minerale, deci putem analiza procesul ca tipic statistic. Legat de aceasta putem folosi noțiunea de probabilitate a procesului și să analizăm influența diferiților factori asupra valorii caracteristice a procesului de flotație.

Probabilitatea flotației particulei minerale date este determinată de probabilitatea diferitelor etape ale procesului: interacțiunea particulelor cu reactivii, ciocnirea lor cu bulele, fixarea lor pe bule, acțiunea forțelor de desprindere, condițiile de formare și dezagregare a diferitelor flocoane, procesele ce decurg în stratul de spumă ș.a.m.d. Interacțiunea tuturor acestor fenomene ale procesului unic de flotație este complicată și complexă.

Ea este ilustrată de schema din figura 3.11.

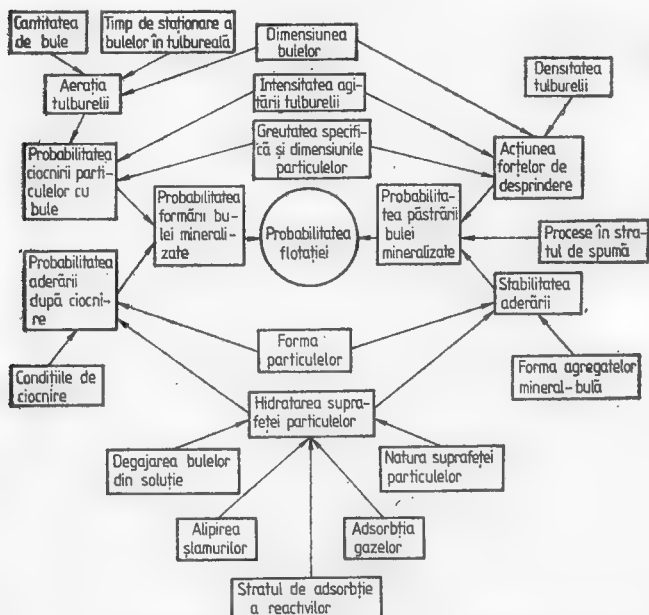


Fig. 3.11. Schema factorilor principali determinați ai probabilității flotației.

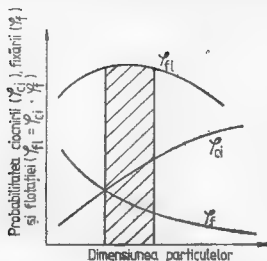


Fig. 3.12. Determinarea calitativă a probabilității flotației în funcție de granulația particulelor (în condițiile aderării particulelor la bule după ciocnirea lor).

lităților ciocnirii și fixării are maximum în domeniul granulației medii a particulelor (zona hașurată). Limita inferioară de granulație este caracterizată de probabilitatea redusă de ciocnire cu bulele a particulelor fine, cea superioară, de forțe puternice de desprindere de bule a particulelor grobe.

Prin cinetică înțelegem schimbarea în timp a indicatorilor procesului de flotație [28]. De regulă, studiul cineticii are în vedere viteza de flotație a diferitelor minerale.

Viteza de flotație a oricărui mineral reprezintă derivata timpului de flotație  $\tau$  și extracției materialului flotat  $\epsilon$  ( $\frac{d\epsilon}{d\tau}$  — viteza în momentul dat sau  $\frac{\epsilon}{\tau}$  — viteza medie pentru intervalul de timp de flotație ales)

În general, în turbureală fiecare mineral este reprezentat prin particule cu flotabilitate diferită determinată de dimensiune, forma particulelor, grad de oxidare, activare etc.

La flotația minereurilor totdeauna vor fi prezente și particule reprezentînd concreșteri ale diferitelor minerale. Pornind de la aceasta, particulele supuse flotației se împart în clase de flotabilitate diferită.

Procesul de extragere în concentrat a masei principale de particule, prezente în turbureală, este format din mai multe etape: ciocnirea și fixarea particulelor pe bulele de aer, reținerea particulelor pe bule în timpul ridicării acestora în spumă și reținerea în spumă pînă la evacuarea acestora în concentrat. Pe lângă acestea mai sînt și particule nefixate pe bule dar fiind antrenate mecanic în apă trec în spumă de unde pot apoi trece în concentrat.

Din cele menționate rezultă că în celula de flotație particulele se află în stări diferite (fig. 3.13.): particule libere în turbureală, 1; particule fixate pe bulele din turbureală, 2; particule fixate pe bulele din spumă, 3; particule libere în spumă, 4. Ca rezultat al demineralizării bulelor din turbureală și din spumă, căderii particulelor din spumă în turbureală precum și depunerii bulelor supraîncărcate sînt posibile și deplasări inverse la stările menționate.

Complexitatea cercetării influenței acestor factori constă în multitudinea lor și în interdependența lor reciprocă. Din această cauză și calculele în această direcție sînt nesemnificative. Din aceste motive, la aprecierea probabilității flotației se pornește de la aprecieri calitative și în fiecare caz concret se stabilesc factorii principali determinați ai probabilității, ceea ce prezintă atît interes științific cît și practic.

În particular aprecierea calitativă a influenței dimensiunii particulelor asupra probabilității flotației se prezintă în figura 3.12.

Cu creșterea dimensiunii particulelor, crește probabilitatea ciocnirii lor cu bulele și în același timp cresc forțele de rupere, ceea ce reduce probabilitatea de fixare. Probabilitatea generală determinată ca produsul probabi-

Deoarece tratarea cineticii flotației pe clase de flotabilitate este deosebit de grea, în tratarea problemei se acceptă următoarele:

1) antrenarea mecanică în spumă a particulelor comparativ cu cele fixate pe bule este redusă și poate fi neglijată;

2) trecerea prin depunere din spumă în turbureală a bulelor supraîncărcate este redusă și poate fi neglijată;

3) trecerea particulelor dintr-o stare în alta (libere, fixate pe bule în turbureală, fixate pe bule în spumă, libere în spumă) decurge spontan, adică nu se ia în considerare întârzierea în trecerea particulei dintr-o stare în alta.

Acceptând cele de mai sus, probabilitatea globală a extragerii particulelor din clasa  $i$  de flotabilitate în unitate de timp,  $K_i$ , va fi:

$$K_i = W_{i \text{ ciocnire}} \cdot W_{i \text{ aderare}} \cdot W_{i \text{ refinare}} \cdot W_{i \text{ spumă}}$$

Prin probabilitatea de ciocnire,  $W_{i \text{ ciocnire}}$ , a particulelor din clasa  $i$  de flotabilitate cu bulele de aer, înțelegem parte din greutatea acestei clase care s-a ciocnit cu bulele în unitatea de timp:

$$W_{i \text{ ciocnire}} = \frac{dq_{i \text{ ciocnire}}}{Q_i dt}$$

unde:  $Q_i$  este greutatea particulelor din clasa  $i$  de flotabilitate aflată în turbureală în mașină de flotație cu acțiune periodică în momentul de timp  $t$  sau în sectorul analizat al mașinii cu acțiune continuă. Prin  $t$  se înțelege timpul de recoltare a spumei. Pentru mașina de flotație periodică acest timp corespunde cu timpul de flotație ( $t = \tau$ ). Pentru mașina de flotație continuă, timpul de flotație  $\tau$  este timpul de trecere a turburelii de la intrare la ieșire din mașină sau la ieșire din frontul de flotație analizat. Deoarece colectarea continuă a spumei din orice front al flotației poate avea loc în orice moment, timpul de recoltare a spumei  $t$  în mașinile cu acțiune continuă nu depinde de timpul de flotație  $\tau$ ;

$dq_{i \text{ ciocnire}}$  — greutatea particulelor din clasa  $i$  ce s-au ciocnit cu bulele în timpul  $dt$ .

Probabilitatea de aderare,  $W_{i \text{ aderare}}$ , va fi raportul dintre greutatea particulelor fixate pe bule și greutatea particulelor ciocnite cu bulele:

$$W_{i \text{ aderare}} = \frac{dq_{i \text{ aderare}}}{dq_{i \text{ ciocnire}}}$$

unde:  $dq_{i \text{ aderare}}$  este greutatea particulelor din clasa  $i$  fixate pe bule în timpul  $dt$ .

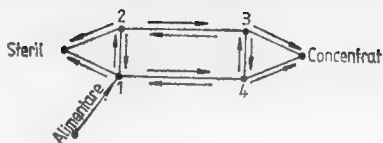


Fig. 3.13. Diagrama trecerii în orice moment a particulelor dintr-o stare în alta în mașina de flotație continuă.



Probabilitatea reținerii particulelor pe bula de aer,  $W_i$  reținere, va fi raportul dintre greutatea particulelor transportate în spumă și greutatea particulelor fixate pe bule

$$W_{i \text{ reținere}} = \frac{dq_i \text{ reținere}}{dq_i \text{ aderare}}$$

unde:  $dq_i \text{ reținere}$  este greutatea particulelor din clasa  $i$  transportate în spumă în timpul  $dt$ .

Probabilitatea reținerii particulelor în spumă,  $W_i \text{ spumă}$ , este raportul dintre greutatea particulelor extrase în concentrat și greutatea particulelor transportate în spumă

$$W_{i \text{ spumă}} = \frac{dq_i}{dq_i \text{ reținere}}$$

unde  $dq_i \text{ spumă}$  este greutatea particulelor din clasa  $i$  extrase în concentrat în timpul  $dt$ .

Pentru un minereu dat la un anumit grad de măcinare probabilitatea diferitelor etape ale flotației depinde de:

$W_i \text{ ciocnire}$  — parametrii mașinii de flotație (cantitatea de aer absorbit, dispersarea lui, intensitatea și caracterul agitării, adâncimea mașinii ș.a.), de prezența substanțelor ce favorizează dispersarea aerului și de concentrația din turbureală a particulelor flotabile și neflotabile;

$W_i \text{ aderare}$  și  $W_i \text{ reținere}$  — reactivii ce schimbă hidrofobitatea particulelor, durata lor de acțiune, timpul de staționare a particulelor în turbureală, dispersarea aerului, intensitatea și caracterul agitării, adâncimea mașinii;

$W_i \text{ spumă}$  — prezența stabilizatorilor de spumă, existența condițiilor de formare a spumei la suprafața turburelei precum și concentrația din turbureală a particulelor flotabile.

Luând în considerare valorile pentru  $W_i \text{ ciocnire}$ ,  $W_i \text{ aderare}$ ,  $W_i \text{ reținere}$  și  $W_i \text{ spumă}$  atunci probabilitatea extragerii particulelor din clasa  $i$  de flotabilitate va fi:  $K_i = \frac{dq_i}{dt Q_i}$

Mai toate fenomenele care intervin în procesul de flotație au fost studiate din punct de vedere cinetic și s-au lămurit astfel multe probleme ale teoriei flotației. Dar prin cinetica flotației nu se înțeleg studiile cinetice privind diferitele fenomene din flotație, ci cinetica procesului considerat în totalitatea sa.

Problema de bază a cineticii flotației este formularea matematică, cât mai corectă, a desfășurării procesului flotației în timp.

Datorită mării complexități a acestui proces, a foarte numeroșilor factori care îl influențează, această problemă este deosebit de dificilă.

Un prim pas în rezolvarea ei a fost stabilirea noțiunii de bază a cineticii, adică viteza procesului [29, 30, 31].

Dintre definițiile date acestei noțiuni a fost adoptată cea elaborată de I. Huber-Pannu potrivit căreia viteza de flotație  $W$  se exprimă prin derivata extracției  $\epsilon$  de substanță utilă în raport cu timpul  $W = d\epsilon/dt$ .

Practic viteza de flotație este caracterizată de durata necesară pentru a obține un procent determinat de extracție ori o anumită productivitate

a mașinii de flotație [8]. Pentru determinarea vitezei de flotație s-au propus diverse formule empirice, cu încercări de a le fundamenta teoretic.

Prin aplicarea legii acțiunii maselor *Zuniga* și *Beloglazov* [34] au dedus următoarea ecuație a cineticii flotației:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K_1 N \varphi (1 - \varepsilon) = K (1 - \varepsilon)$$

în care  $K$  este o constantă numită constanta vitezei de flotație.

În această formulă se pornește de la considerentul că viteza de flotație este proporțională cu numărul bulelor de aer  $N$  ce străbat turbureala, cu concentrația particulelor de turbureală  $(1 - \varepsilon)$  și cu  $\varphi$  — durata medie a legăturii bulei de aer cu particula minerală ca funcție a hidrofobității acestora. La bază stă considerentul teoretic că mineralizarea bulelor de aer are loc ca urmare a ciocnirii acestora cu particulele minerale. Trebuie însă avut în vedere că sînt procese la care formarea complexului bulă — particulă are loc pe seama aerului degajat din soluție.

La valori constante  $N$  și  $\varphi$ , după integrare, obținem:

$$\lg \frac{1}{1 - \varepsilon} = K (1 - \varepsilon)$$

Valoarea  $\lg \frac{1}{1 - \varepsilon}$  *K. F. Beloglazov* a propus să fie numită „viteză de flotație”.

Formulele de mai sus caracterizează condițiile așa-numitei flotații „libere” adică flotația cu exces de aer și cu mineralizare redusă a bulelor (15 — 20% din suprafață).

În analogie cu reacțiile chimice *N. Arbiter* propune ecuația vitezei de flotație în forma generală:

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = K (1 - \varepsilon)^n$$

în care  $K$  și  $n$  sînt constante determinate de însușirile de flotație ale mineralului și de condițiile în care se desfășoară flotația.

Dacă pe baza rezultatelor obținute la încercări de flotație se transpun curbele variației vitezei de flotație în coordonatele  $\lg \frac{1}{1 - \varepsilon}$  în funcție de  $t$ , min, atunci după forma curbelor putem caracteriza viteza de flotație (fig. 3.14.).

Viteza constantă de flotație are o corelație liniară (curba 1). La reducerea vitezei de flotație, către sfîrșitul procesului curba capătă o alură convexă (curba 2), iar la creșterea vitezei de flotare către sfîrșitul procesului curba capătă o alură concavă (curba 3).

Practic, timpul necesar flotației este determinat de cerințele impuse pentru calitatea concentratului, de extracția în metal și de flotabilitatea mineralelor supuse extracției [33].

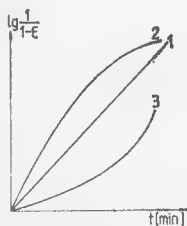


Fig. 3.14. Curbele vitezei de flotație.

S. I. Mitrofanov consideră că  $\varphi$  variază pentru particulele din tulbur reală proporțional cu  $1 - \varepsilon$ . În această situație formula *Zuniga — Beloglazov* devine:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K (1 - \varepsilon)^2$$

După integrare obținem:

$$\frac{\varepsilon}{\tau} = K (1 - \varepsilon)$$

Valoare  $\frac{\varepsilon}{\tau}$  a fost propusă de S. I. Mitrofanov ca o caracteristică a vitezei de flotație și reprezintă viteza medie a flotației în timpul  $\tau$ . Această formulă dă o reproducere destul de bună prin încercări de laborator și industriale.

Sînt însă situații cînd  $n$  variază în limita 1 — 6.

Influența timpului asupra flotabilității mineralelor este cel mai bine scoasă în evidență prin relația lui *Huber-Panu*:

$$W = \frac{dm}{dt} = \varphi K (1 - m)$$

în care:  $m$  este extracția de substanță utilă

$t$  — timpul de flotație

$K$  — constanta ce depinde de condițiile de lucru (aerația, agitarea, geometria celulelor de flotație)

$\varphi$  — constanta ce depinde de flotabilitatea mineralelor.

În cazul că mineralele nu sînt complet dezasociate sau suprafețele lor prezintă diferite porțiuni alterate, neflotabile, relația devine:

$$W = \frac{dm}{dt} = \varphi K (\Psi_0 - m)$$

în care  $\Psi_0$  este raportul dintre cantitatea de granule care flotează efectiv și a celor care ar fi trebuit să floteze teoretic.

Trebuie reținut că multitudinea de lucrări privind cinetica flotației, formulele deduse din acestea nu au acea valoare practică precum formulele din tehnologia chimică și după ele nu se poate pronostica cursul procesului deoarece constantele procesului de flotație sînt valori variabile dependente de mulți factori neluăți în considerare și care pot fi determinați numai pe seama rezultatelor experimentale.

Formulele menționate pot fi folosite pentru compararea rezultatelor experimentale de laborator, dar toate aceste formule pentru practică nu dau mai mult decît curbele obținute experimental  $\varepsilon = f(\tau)$  sau  $\varepsilon = f(n)$ , unde  $n$  este numărul celulelor de flotație.

În mașina de flotație cu funcționare continuă la un proces stabilizat, urmare agitării intensive, conținutul mediu de mineral flotabil în celulă este egal cu cel din sterilul celei respective. Din particulele supuse flotației și care intră în celulă se va extrage în spumă aceeași parte  $a$ , iar în steril rămîne  $1 - a$  [6].

La un număr de celule  $n$ , în sterilul celei  $n$  rămîne:

$$1 - e = (1 - a)^n$$

$$\text{și } \varepsilon = 1 - (1 - a)^n$$

Deoarece  $n = \frac{t}{\tau}$  (unde  $t$  este timpul flotației, iar  $\tau$  — timpul mediu de staționare a turburelii în celulă) atunci relația devine:

$$1 - e = (1 - a)^{t/\tau}$$

Dacă  $Q_p$  este volumul turburelii ce intră în celulă  
 $V$  — volumul celei ocupat de turbureală,

$$\text{atunci } \tau = \frac{V}{Q_p}$$

Viteza de flotație în fiecare celulă este constantă  $\frac{a}{\tau} = K$   
 introducînd  $K\tau$  în locul lui  $a$ , în ecuație obținem

$$1 - \varepsilon = (1 - K\tau)^{t/\tau}$$

Această ecuație se poate prezenta și în forma

$$\lg(1 - \varepsilon) = \frac{t}{\tau} \lg(1 - K\tau)$$

$$\text{și } t = \frac{\tau \lg(1 - \varepsilon)}{\lg(1 - K\tau)}$$

Din această ecuație rezultă că durata sau viteza flotației depinde de  $\tau$ , adică de viteza de curgere prin celulă, sau de încărcarea celei. În ecuațiile de mai sus,  $K$  nu este o valoare constantă ci este variabilă și depinde de  $\tau$ . După cum rezultă din figura 3.15. această relație este determinată de relația:

$$K = K_0 - b_\tau$$

$K$  depinde și de  $\varphi$  (flotabilitatea particulelor).

Pentru particule ușor flotabile  $K_1$  este mai mare decât  $K_2$  (pentru particule greu flotabile). Particulele greu flotabile vor determina durata flotației  $t$  sau numărul de celule  $n$ , necesare pentru extracția dată  $\varepsilon$ .

Pentru a determina durata flotației unui minereu dat este necesar să cunoaștem  $K$ . El se determină experimental [32] în laborator pe instalație în flux continuu sau în instalație industrială, dar  $K_{lab}$  nu corespunde lui  $K_{ind}$ .

Pentru a trece de la timpul de flotație în laborator la cel industrial trebuie să cunoaștem relația  $K_{lab}/K_{ind}$ .

Cauza creșterii vitezei de flotație cu reducerea timpului de staționare rezultă din faptul că în conformitate cu ecuația cineticii de flotație, viteza

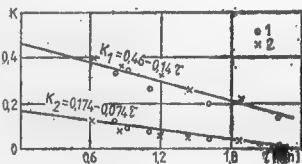


Fig. 3.15. Relația dintre  $N$  și  $\tau$  la experimentarea industrială a minereurilor cuprifere 1 și 2 pentru particule ușor flotabile  $N_1$  și greu flotabile  $N_2$ .

flotației este proporțională cu concentrația de particule flotabile din turbureală.

Turbureala ce alimentează celula  $Q_p$ , ce conține  $a_p$  particule de mineral supus flotației, se amestecă cu turbureala din celulă  $v_c$  cu conținutul  $V_c$ . Conținutul mediu după amestecare va fi:

$$a_m = \frac{Q_p (a_p - v_c) + v_c V_c}{V}$$

Cu cît este mai mică valoarea  $Q_p$  cu atît este mai mică valoarea  $a_m$ , adică este mai diluată alimentarea și mai redusă încărcarea bulelor și coeficientul de utilizare a aerului.

Cu reducerea lui  $\tau$  crește și calitatea concentratelor (tabelul 3.3.).

Din tabel rezultă că reducerea valorii  $\tau$  de la 1,28 la 0,128 min conduce la creșterea calității produsului spumă de la 21,6 la 51,4%.

La creșterea valorii  $\tau$  are loc diluarea conținutului celulei prin amestecul turburelii intrate cu cea din celulă. Practic aceasta înseamnă creșterea volumului de turbureală raportat la cantitatea de metal din minereul supus flotației, ceea ce echivalează cu diluarea turburelii și creșterea lui  $Q_p$ , sau reducerea timpului total de flotație la volumul dat al mașinii, adică creșterea probabilității extragerii particulelor de mineral util împreună cu sterilul. Reducerea valorii  $\tau$  are efect invers [6].

Pentru aprecierea selectivității se folosește compararea constantelor vitezei de flotație, indexul de selectivitate rezultînd din relația:

$$\eta = \frac{\lg \frac{1}{1 - \varepsilon_1}}{\lg \frac{1}{1 - \varepsilon_2}} = \frac{K_1}{K_2}$$

în care:  $\varepsilon_1$  este extracția unui component ori element;

$\varepsilon_2$  — extracția celui de al doilea component în concentrat.

Tabelul 3.3

Rezultatele flotației minereurilor cuprifere I și II în funcție de  $\tau$  în condiții de laborator

Minereul	$\tau$ [min]	$\beta$ [%]	$\varepsilon$ [%]	$K$
I	1,880	7,17 — 7,43	95,5	—
	1,430	9,85 — 9,33	94,3	—
	1,200	10,90 — 10,70	95,1	—
	0,620	11,10 — 10,80	92,5	—
II	1,280	21,6	—	0,560
	0,910	26,0	—	0,500
	0,457	44,3	—	0,400
	0,273	41,2	—	0,370
	0,167	45,8	—	0,246
	0,128	51,4	—	0,240

Dacă luăm în considerare vitezele medii de flotație pe durata  $t$ , atunci  $\eta = \epsilon_1 / \epsilon_2$ .

Goden a propus ca index de selectivitate valoarea:

$$\eta = \sqrt{\frac{\epsilon_1 (1 - \epsilon_2)}{\epsilon_2 (1 - \epsilon_1)}}$$

Cu cât este mai mare extracția componentilor în concentrate individuale, cu atât este mai bună selectivitatea flotației. De aceea, pentru practică cel mai ilustrativ indice de selectivitate va fi suma extracțiilor elementelor componente ale mineralului, în concentrate individuale. De exemplu dacă extracția de cupru în concentratul cupros este 80% și a zincului în concentratul zincos 85%, indexul de selectivitate va fi:  $\eta = 80 + 85 = 165$ .

### 3.7. Producerea spumelor pentru flotație

Prin spumare în flotație înțelegem menținerea masei de bule la suprafața turburelii. În filmele de lichid ce înconjoară bulele particulele solide se află în repaos ori în mișcare, ori în ambele stări. Spuma de flotație reprezintă o acumulare de bule mineralizate, rolul spumei fiind de a prelungi existența bulelor pe perioada necesară pentru curățirea corespunzătoare a concentratului, pentru transport pe orizontală pînă la evacuarea din mașina de flotație [32].

Spuma de flotație trebuie să asigure menținerea particulelor ce trebuie flotate, în stare de plutire împreună cu bulele de aer la care au aderat. Este cunoscut că nu toate particulele ce au fost transportate de către bule în stratul de spumă ajung în concentrat. La ciocnirea bulelor cu stratul de spumă, la contopirea lor în spumă, la transportul și evacuarea spumei parte din particulele ce trebuie flotate (aproape jumătate) și parte din mineralele depresate cad din spumă și trec în turbureală și ca rezultat se reduce extracția în mineralul flotat. Calitatea concentratelor este legată de însușirile spumei deoarece în spumă au loc procese de îmbogățire, ca urmare a desprinderii selective a particulelor de gangă și căderii lor în turbureală (așa zisa concentrare secundară în stratul de spumă). S-a demonstrat că pe măsura apropierii de stratele superioare, crește în spumă conținutul de minerale flotate (fig. 3.16).

Stabilitatea spumei în principal este determinată de acumularea în ea a particulelor de minerale utile, în special de granulație grobă. Spuma nu trebuie să fie stabilă, ci trebuie să se descompună ușor după evacuarea din mașina de flotație, în caz contrar apar greutăți la îngroșare și filtrare.

Spumele foarte stabile debordează peste jgheburile mașinilor de flotație, se transportă greu de către pompe, cresc pierderile la în-

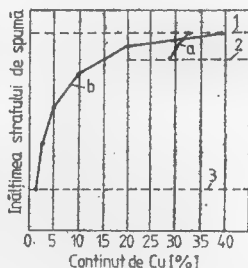


Fig. 3.16. Concentrarea secundară a mineralelor de cupru pe înălțimea stratului de spumă:  
a — la mașinile mecanice;  
b — la mașinile pneumatice;  
1 — limita superioară a spumei;  
2 — limita inferioară a spumei (a); 3 — limita inferioară a spumei (b).

groșare, se filtrează prost. Spumele stabile, vâscoase, deranjează și reduc eficiența operațiilor de refloatare.

Înșușirile spumei de flotație pot fi corectate pe cale fizică și fizico-chimică. Printre factorii fizici ce determină însușirile tehnologice ale spumei sînt: grosimea stratului de spumă, viteza și procedeul de evacuare a spumei, cantitatea și dispersitatea bulelor și particulelor minerale ce trec din tulbur reală în spumă. Printre factorii fizico-chimici reținem schimbarea regimului de reactivi ce influențează asupra filmelor de lichid ce despart bulele și acționează asupra tăriei de fixare a particulelor minerale pe bulele de aer.

Toți acești factori trebuie corecțați avînd în vedere interconđiționarea lor reciprocă.

**Structura spumelor de flotație.** Spumele de flotație sînt formate din bule de aer delimitate de pelicule de apă. La suprafața bulelor aderă particulele minerale aflate în aceste pelicule. Unele particule (gangă, șlamuri) rămîn în peliculele apoase. La flotație se obțin spume de tipuri diferite: pelicular-structurale, agregate, pelicule (fig. 3.17).

Spumele pelicular structurale sînt cele mai frecvente, sînt caracteristice la flotația particulelor de granulație obișnuită și se caracterizează prin aceea că: dimensiunea bulelor în stratele superioare este mai mare decît în cele inferioare, grosimea filmelor de apă ce delimitează bulele în spumă scade pe măsura apropierii de suprafața spumei, stratul de spumă este relativ gros (5—20 cm), bulele mari de regulă sînt deformate. Acest tip de spumă comparativ cu celelalte are un conținut ridicat de apă în special în stratele inferioare și are un spectru larg de stabilitate.

Spumele de tip agregate sînt formate din particule relativ mari fixate stabil de o multitudine de bule de aer, dimensiunea cărora este mai mică decît spuma pelicular-structurală.

Aceste spume au un conținut relativ redus de apă sînt suficient de stabile, însă la cădere în jgheaburi se sparg ușor.

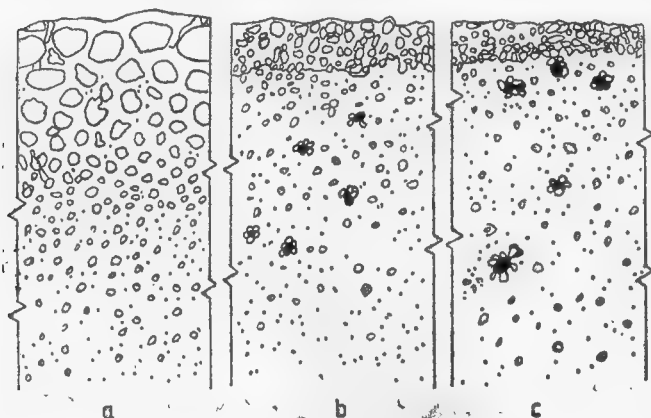


Fig. 3.17. Structura stratului de spumă:

a — spumă pelicular structurală; b — agregate de spumă; c — spumă peliculară.

Spumele peliculare sînt similare tipului agregate, au însă grosime redusă, egală cu grosimea echivalentă a cîtorva particule.

Particulele minerale ce compun spumele peliculare sînt foarte mari, cu densitate mică și puternic hidrofobe. După aspectul vizual o spumă bună este formată din număr mare de bule mici bine mineralizate ce se descompun fără a forma bule viscoase mari peste 5 cm, fiind cu mobilitate mare și vîscozitate moderată. Dacă spuma formată din multe bule mărunte, puternic mineralizate, pare uscată, ea este foarte stabilă și curățirea secundară a concentratului într-o asemenea spumă va decurge greu.

Uneori se constată apariția la suprafața spumei a unei stropiri, ce indică asupra fragilității spumei, urmare frecventă a excesului de spumant. O asemenea spumă este puțin încărcată, ceea ce indică unui regim de reactivi inadecvat. Caracteristic pentru o flotație corespunzătoare este apariția la suprafața spumei a bulelor cu dimensiuni de 1—3 cm, parțial acoperite cu un film de particule minerale [2].

La reglarea procesului de flotație, trebuie reținut ce spumă corespunde indicatorilor buni și în ce condiții are loc aceasta. Caracteristic este că spuma își schimbă aspectul de la începutul pînă la sfîrșitul flotației, independent de faptul dacă are loc în mașini discontinue ori continuu. În mașini de laborator, schimbarea aspectului spumei are loc pe parcursul recoltării, iar în mașini continuu aspectul diferă funcție de locul de recoltare. Schimbarea aspectului este legată de gradul de mineralizare a bulelor în stratul inferior de spumă și de schimbările ce le suportă bulele în spumă.

Mineralizarea bulelor în turbureală, extracția mineralelor în timp, dimensiunea bulelor și mineralizarea acestora în stratul superior de spumă variază în timp sau în funcție de locul de colectare, așa cum rezultă din figura 3.18.

În timp variază și forma peliculei lichide dintre bulele de aer. În legătură cu dimensiunea optimă a bulelor, aceasta rezultă din următoarele considerente de eficiență a acestora:

— cu cît este mai puternic dispersat aerul, cu atît suprafața bulelor formate este mai mare și mai multe particule se vor fixa ca monostrat pe această suprafață;

— la dispersarea aerului (gazului) se consumă energie; cu cît este mai puternică dispersia, cu atît costurile vor fi mai ridicate, motiv pentru care trebuie ales optimumul dispersiei;

— din numărul de bule mineralizate (adică cele acoperite cu monostrat de particule, bulele cu diametrul mai mic vor avea greutatea specifică aparentă mai mare, ceea ce se explică prin faptul că

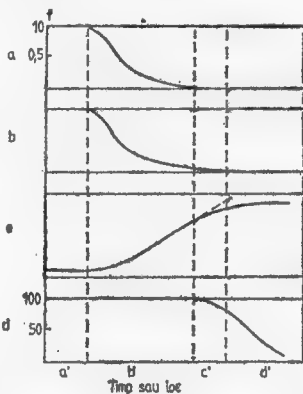


Fig. 3.18. Schimbarea caracteristicii bulelor mineralizate și a spumei în timpul flotației sau în funcție de locul de colectare a spumei:

a — coeficient de mineralizare a bulelor în partea inferioară a stratului de spumă; b — viteza de extragere a mineralelor; c — dimensiunea bulelor în partea superioară a stratului de spumă; d — coeficient de mineralizare a bulelor în stratul superior de spumă; a' — spumă puternic floculată; b' — spumă poliedrică; c' — spumă dantelată; d' — spumă apoasă.



Schimbarea mineralizării spumei în timpul decantării

Indicator	Timpul de decantare a spumei [min]			
	1	2	4	8
Conținut de solid în spumă [%]	68	40	8,2	0,15
Raportul volumelor apei și granulelor minerale în spumă	3,7	11,8	113	816
Extracția mineralului în concentrat	96	91	68	43

forța de ridicare a bulelor este direct proporțională cu diametrul lor la cub, pe când greutatea încărcăturii minerale ce împiedică ridicarea bulei este proporțională cu patratul acestei valori: se poate presupune că există bule mineralizate cu diametru atât de mic la care greutatea lor specifică este egală cu a tulburării și asemenea bule nu se pot ridica cu încărcătura lor minerală.

Asemenea fenomen poate apare în tulburarea ce are un conținut ridicat de minerale puternic flotabile. Dar, la trecerea tulburării în jurul impelerului, bulele supraîncărcate vor pierde încărcătura minerală [3].

**Stabilitatea spumei.** Stabilitatea spumei determină însușirile ei tehnologice. În procesul de limpezire, decantare, spuma de regulă se descompune pierzind parte importantă de particule minerale.

Conținutul de solid din spumă (tabelul 3.4) scade mai mult decât extracția, ceea ce arată că în primul rînd din spumă se vor depune particulele de minerale de gangă. Actul elementar al descompunerii spumei este contopirea între ele a bulelor componente ale spumei. Această contopire are loc după subțierea importantă a peliculelor de apă ce separă bulele, subțiere ce are loc datorită următoarelor cauze:

— curgerii sub acțiunea forței de gravitație a apei din peliculele ce separă bulele (sinerezisul spumei);

— vaporizarea apei din pelicula de separare de la suprafața spumei către mediul înconjurător;

— adsorbția lichidului în așa-zisul triunghi a lui Gibbs (fig. 3.19). Forța capilară după care are loc tragerea peliculei către interiorul bulei este determinată de relația  $P = \frac{2 \sigma_{l,a}}{r}$ , adică este invers pro-

porțională cu raza  $r$  a curburii suprafeței bulei. De aceea presiunea este mai mică în sectoarele de peliculă de apă, limitate de suprafețe mai puțin curbate, decât în sectoarele cu curbura mai mare:  $P_1 > P_2$ . Ca rezultat în stratele de spumă apar curgeri de apă în direcția către sectoarele mai groase și are loc acumularea apei în acestea.

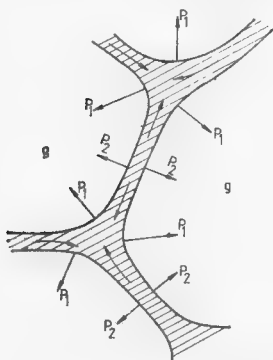


Fig. 3.19. Schema absorbției apei din sectoarele cu spumă ale triunghiului Gibbs:

$g$  — gaz, în interiorul bulei de aer.

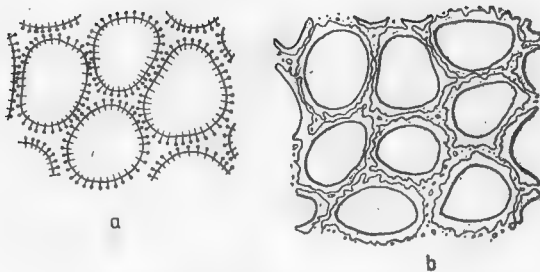


Fig. 3.20. Schema stabilizării peliculelor de apă cu reactivi spumânți (a) și cu particule minerale (b).

— în mașina de flotatie asupra spumei au influență curenții de turbulență și deplasarea spumei. Efervescența, clocotirea turburelii sub spumă și oscilațiile în valuri ale turburelii, favorizează scurgerea apei și deformarea peliculelor în spumă.

Tot astfel influențează și deplasarea orizontală a turburelii în special de către palete. Rezultă deci că mulți factori tind să reducă stabilitatea spumei, să o descompună. Sînt și factori care cresc stabilitatea spumei și anume:

— adsorbția moleculelor de spumant la suprafața bulelor va crește stabilitatea acestora (fig. 3.20, a);

— particulele ce mineralizează bulele de aer mecanic împiedică apropierea bulelor și subțierea exagerată a peliculelor de apă ce le separă (fig. 3.20 b) Practica arată că particulele minerale reținute în spumă cresc stabilitatea acesteia. Acțiunea stabilizatoare a particulelor flotante crește cu cît ele sînt mai hidrofobe, ele fixîndu-se pe bule și formînd un înveliș mineral compact.

Reactivii spumânți influențează asupra stabilității spumei schimbînd structura și compoziția straturilor adsorbite la suprafața bulelor și caracterul învelișului mineral al acestei suprafețe.

Toți reactivii stabilizatori ai peliculei de apă după P.A. Rebinder se împart în trei grupe:

1) substanțe solubile ce prin dizolvare în apă formează soluții disperse moleculare (alcooli inferiori, terebentină ș.a.);

2) substanțe tensioactive ce formează în apă soluții coloidale ori semicoidale; concentrîndu-se în stratele de adsorbție aceste substanțe formează structuri solide, geluri (saponin ș.a.);

3) substanțe apolare practic insolubile în apă (petrol, ș.a.).

Toți acești reactivi cresc stabilitatea spumelor, dar la dozaj în exces acționează diferit. Dacă reactivii grupei a doua chiar dozați în exces au acțiune stabilizatoare asupra spumei, reactivii primei grupe la dozele mărite reduc brusc stabilitatea spumei, acțiune ce se explică prin faptul că concentrația în exces a moleculelor heteropolare deja nu mai crește ci scade hidratarea suprafeței bulelor, formînd un al doilea strat de adsorbție a moleculelor de spumant ale căror grupe polare se contopesc cu grupele polare ale primului strat de molecule, iar radicalii hidrofobi vor fi orientați către apă.

Dacă la spuma formată de reactivi spumânți din prima grupă se adaugă reactiv din grupa a treia (ex. petrol) atunci stabilitatea spumei se reduce simțitor. Petrolul la dozele mărite distruge spuma formată cu spumânți

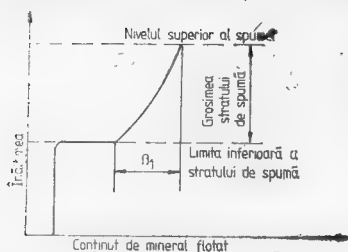


Fig. 3.21. Schimbarea conținutului de mineral flotat pe înălțimea coloanei de spumă:

$\beta_1$  — creșterea conținutului urmare a reîmbogățirii concentratului în spumă.

neral util diferă pe înălțimea coloanei de spumă, în majoritatea cazurilor într-un proces corect reglat stratele superioare de spumă vor conține mai puține particule de gangă decât stratele inferioare (fig. 3.21).

Cauza acestei reîmbogățiri este căderea particulelor de gangă din spumă, ele fiind antrenate de curenții de apă. Astfel stratele superioare sînt formate din concentratul cel mai pur. În practică uneori reîmbogățirea nu are loc, deoarece stratele mijlocii au conținut ridicat de minerale de gangă. Pentru a favoriza reîmbogățirea se iau măsuri ca:

- menținerea unui strat de spumă de grosime optimă corelată cu viteza de evacuare a spumei;

- menținerea unor condiții optime pentru creșterea vitezei descendente a particulelor de gangă în spumă. Pentru aceasta se conferă spumei o oarecare elasticitate, astfel ca între bule să rămînă canale libere pentru trecerea apei și a particulelor de gangă. În afară de aceasta, se corectează astfel regimul de reactivi pentru a obține maximum de hidrofilizare a particulelor de gangă. Mișcarea descendentă a particulelor de gangă în spumă se poate crea prin stropirea atentă cu apă a suprafeței spumei, urmare căreia crește cantitatea de apă ce se scurge între bulele de spumă și antrenează particule de gangă. Pentru obținerea concentratelor mai bogate (de ex. în operațiile de reflatore) frecvent cu ajutorul paletelor se colectează stratele superioare de spumă. În acest caz sterilele vor fi bogate. În operațiile din care rezultă sterile finale (ultimele celule de la flotația primară ori de control) tendința este de a colecta toată spuma, inclusiv stratele inferioare ce concentrează în ele granule mari de mineral util. În acest caz, calitatea concentratului va scădea, în schimb sterilele vor fi sărace. Un alt procedeu este acela al diluării turburelii. De regulă diluția în flotație este de la 5 : 1 la 2 : 1, raport lichid : solid.

Pentru minereuri de același tip, diluția diferă puțin, iar pentru minereuri de compoziție diferită, ea diferă mult. Minereurile ce conțin gangă dură ce nu se supramacăină semnificativ vor fi flotată în turbureli dense, iar la minereurile care se șlămuiesc flotația va avea loc în turbureli diluate.

Flotația în turbureli dense are avantajul consumului redus de apă, productivități mărite ale mașinilor de flotație, consum mai redus de reactivi spumânți, regulatori de mediu și dezavantajul că spuma este mai impurificată cu elemente de gangă.

din prima grupă. Această acțiune a substanțelor insolubile se explică prin adsorbția lor la suprafața interioară a bulelor formînd un strat care împinge spumantul de grupa întâia către interiorul peliculei de apă.

Acțiunea reactivilor este legată și de modul cum ei acționează asupra tăriei de fixare a particulelor minerale la bule de aer. Reactivii ce amplifică tăria de fixare vor crește și stabilitatea spumei. Reactivii depresanți reducînd tăria de fixare pe tulă a particulelor flotată, facilitează înlăturarea acestor particule din spumă reducîndu-i astfel stabilitatea.

**Reîmbogățirea concentratelor în stratul de spumă.** Conținutul de mi-

Pe măsura diluării turburelii scade extracția și crește calitatea concentratului.

De aici concluzia că la flotația primară trebuie să se lucreze cu turbureli mai dense, iar la reflatări cu diluții mai mari.

**Descompunerea spumelor de flotație.** După evacuarea din mașina de flotație este de dorit ca spuma să se descompună. Este însă greu de ales un asemenea regim de reactivi care să asigure și o flotație eficientă și o spumă care să se spargă ușor. Stabilitatea spumei va fi ridicată în special pe seama conținutului de șlamuri din aceasta.

Pentru spargerea spumei frecvent se folosesc procedee fizico-chimice.

Procedeul fizic principal îl constituie spargerea mecanică a spumei cu jeturi puternice de apă, ori trecerea acestora prin conuri de îngroșare, centrifuge sau tratarea spumei cu ultrasunete.

Dintre procedeele fizico-chimice de spargere a spumei se practică dozarea de reactivi (acizi, spumânți din grupa întâi ș.a.).

Forța tensiunii superficiale ce apare la limita de separare dintre spumă și o suprafață acoperită cu teflon poate fi folosită pentru spargerea spumei.

Dintre materialele sintetice, compușii fluorului și etanului (teflon, tarfelon) se deosebesc prin valoarea redusă a tensiunii superficiale, necesară pentru umectarea suprafeței și egală cu 18,5 din / cm pentru teflon comparativ cu 40 din / cm pentru policlorură de vinil. Procedeul de spargere constă în trecerea spumei printr-o barieră acoperită cu teflon ori tarfelon. Barierea poate fi sub formă de jgheab prevăzut cu site din teflon. Spuma se sparge, urmare trecerii prin aceste site.

O altă variantă ar fi folosirea unui impeler acoperit cu teflon.

# Partea a doua. REACTIVI DE FLOTAȚIE

## 4. CLASIFICAREA ȘI FORMELE DE ACȚIONARE A REACTIVILOR DE FLOTAȚIE.

### 4.1. Clasificarea reactivilor de flotație

Flotabilitatea mineralelor este determinată de hidrofobitatea lor ridicată, respectiv umectare redusă de către apă. Cu cât este mai redusă polaritatea suprafeței minerale, cu atât umectarea este mai redusă. Asemenea substanțe precum cărbunii, grafitul, sulful, molibdenita ș.a. posedă o pronunțată flotabilitate naturală, însă procesul de flotație rareori se poate baza pe flotabilitatea naturală a mineralelor. Pentru ca flotația să poată avea loc este necesar ca tensiunea de adeziune dintre particule și bule să depășească efectele greutateii și aceasta poate avea loc dacă:

- mineralul este suficient de hidrofob ca bulele de aer să adere la el, cînd apa de la suprafața mineralului;

- bulele de aer care ajung la suprafață pot să țină particulele minerale în stratul de spumă numai dacă aceasta este stabilă, altfel bulele ies la suprafață și cad înapoi în pulpă.

Pentru a realiza aceste condiții este necesar să se folosească numeroase substanțe chimice sub formă de reactivi de flotație al căror rol este:

- să facă suprafața mineralului neudabilă;
- să prevină alte minerale ca să devină neudabile;
- să formeze o spumă stabilă (dar nu prea stabilă).

Reactivii de flotație, în funcție de rolul lor, se împart în două clase:

- 1) prima clasă cuprinde reactivii spumânți, care reglează gradul de dispersare a aerului în turbureală și stabilitatea spumei prin reducerea tensiunii superficiale a apei; acești reactivi își au acțiunea în special la interfața aer—apă;

- 2) a doua clasă cuprinde reactivii care reglează flotabilitatea mineralelor prin schimbarea valorii energiei superficiale libere la interfața solid—apă și solid—aer; această clasă de reactivi se împarte în două grupe:

- prima grupă cuprinde reactivii colectori, care prin adsorbție la suprafața unor minerale le crește flotabilitatea; colectorii hidrofoitizează particulele minerale, asigurînd astfel alipirea lor la bulele de aer;

- a doua grupă cuprinde reactivii modificatori — depresanți, activanți, regulatori de mediu.

Rolul depresanților este de a împiedica colectorii să faciliteze flotația unor minerale, al activanților de a anihila acțiunea depresanților și de a facilita acțiunea colectoarelor cu mineralele dorite a se flota, iar a regulatorilor de mediu de a regla acțiunea depresanților, activanților, colectoarelor etc.

Rolul regulatorilor de mediu este, de asemenea, de a forma alcalinitatea și aciditatea necesară, de a regla compoziția ionică și pH-ul turburelii, de a dispersa și coagula șlamurile.

Reactivii de flotație intră în acțiune nu numai cu suprafețele interfazice, ci și cu substanțele dizolvate în mediu apos și de asemenea, între ei, formînd noi compuși [35].

Rezultatul fizic al acțiunii reactivilor și produselor reacțiilor acestora este: schimbarea energiei libere interfaciale, acțiunea stratului electric dublu asupra bulei de aer și particulelor și de asemenea schimbarea energiei de atracție London van der Waals.

Clasificarea reactivilor prezentați mai sus ține seama de acțiunea reactivilor de flotație.

Denumirea de spumant este adoptată de toți autorii. Reactivii colectori sînt numiți de unii autori „colectori” sau „promotori”, pe cînd alții mai puțini la număr prin denumirea de „promotor” înțeleg activanții. Unii autori folosesc termenul „modificatori” pentru grupa ce cuprinde activanții și depresanții [39].

Unul și același reactiv poate aparține la mai multe grupe. Astfel uleiurile și substanțele organice solubile sînt nu numai spumanti ci și colectori, pentru unele minerale. Depresantul unui mineral poate fi activant pentru altul; de exemplu, sulfura de sodiu depresant pentru galenă este activant pentru anglezit.

Importanță deosebită are concentrația reactivului. Pentru formarea unei pelicule monomoleculare trebuie foarte puțini colectori ori activant, iar pentru a împiedica formarea peliculei de colector se cere o cantitate redusă de depresant.

Unii autori pentru a sublinia acțiunea depresantă a sărurilor metalelor grele prezente în minereuri ori apă le-au denumit otrăvuri sau toxine. Acțiunea lor este anihilată, urmare dozării alcaliilor ca, var, sodă care precipită aceste săruri sub formă de carbonați, sulfați.

Din acest motiv, *A.M. Gaudin* a numit reactivii alcalini ca „antitoxine”. Reactivii alcalini au rol nu numai de a precipita sărurile, ci acționează pentru: a) încetinirea descompunerii spontane a xantaților; b) au acțiune depresantă asupra multor sulfuri; c) acționează asupra eficienței acțiunii de depresare a cianurilor.

Unii reactivi acționează asupra gradului de peptizare a mineralelor de gangă fin măcinate, de aceea sînt numiți dispersanți sau pieptizanți. Se consideră că ei permit să se obțină concentrate mai curate, deoarece reduc probabilitatea aderării particulelor de gangă la particulele de sulfuri.

Către toți reactivii se ridică pretenții privind:

- selectivitate în acțiune asupra mineralelor de separat;
- eficacitate cu privire la mineralul de extras;
- păstrarea acțiunii în limitele granulațiilor minime și maxime ale mineralului ce trebuie extras;

- cost redus, accesibilitate și comoditate în folosire (ușurință în păstrare, solubilitate bună în apă, lipsa mirosului pătrunzător, lipsa toxicității etc.);

— stabilitate și reversibilitate a acțiunii, păstrarea proprietăților în condiții diferite și, de asemenea, posibilitatea înlăturării de pe suprafața mineralelor în cazul trecerii la alte operații din schema tehnologică la care se folosesc alți reactivi.

## 4.2. Formele de acționare a reactivilor cu suprafața mineralelor și bulele de aer

Elementele structurale ale mineralelor (atomi, ioni sau molecule) se repartizează ordonat în rețeaua cristalină, conferind acestora proprietăți specifice.

Legăturile atomice (covalentă, metalică) și cea ionică sînt legături chimice stabile, pe cînd legătura moleculară este mai puțin stabilă și cristalele cu rețea moleculară se descompun mai ușor sub influența forțelor mecanice. De exemplu, stabilitatea legăturii de hidrogen depinde de gradul de electronegativitate (adică de capacitatea de a asocia electroni) a atomilor în interacțiune. Legătura de hidrogen, în unele cazuri, joacă un rol deosebit în acțiunea reactivilor cu mineralele. Într-un mineral pot exista mai multe tipuri de legături care în procesul de concasare-măcinare se descompun, formînd noi suprafețe. Proprietățile fizico-chimice ale acestor suprafețe, cum ar fi capacitatea de acțiune cu apa și aerul, vor fi determinate de caracterul și numărul de legături descompuse în procesul de concasare și măcinare. Dacă la descompunerea cristalului se rup legături puternice polare, atunci capacitatea de acțiune a suprafeței cu moleculele polare ale apei va fi mare, iar cu moleculele nepolare va fi mică. În acest caz moleculele de apă vor fi atrase de suprafața mineralului și-l vor uda bine (suprafața este hidrofilă). Energia superficială la interfața mineral-aer este mai mare decît la interfața mineral-apă.

Dacă la descompunerea cristalului are loc ruperea legăturilor slabe, atunci suprafața nepolară formată va atrage slab apa și va acționa mai puternic cu aerul, suprafața devenind mai hidrofobă. Astfel se explică hidrofobitatea grafitului, sulfului etc. Interacțiunea suprafețelor minerale cu moleculele sau ionii mediului înconjurător, inclusiv cu reactivii de flotație, este determinată nu atît de caracterul cît de numărul legăturilor descompuse la măcinare. Descompunerea mineralelor prin măcinare nu are loc strict după planul de clivaj, planurile de descompunere a mineralelor fiind neregulate și cu multe macro, microcărăpături și pori. Datorită acestui fapt, diferite elemente structurale ale cristalelor repartizate în diferite părți ale suprafeței formate vor avea o diferită stabilitate de legătură cu rețeaua mineralului și o saturație diferită, fapt pentru care cu cît ionii sau atomii vor fi mai puțin saturați, cu atît ei vor intra în acțiune cu mediul înconjurător. Neomogenitatea suprafeței mineralelor are influență hotărîtoare asupra procesului de flotație. În cazul sulfurilor și a unor oxizi care sînt și semiconductori, neomogenitatea proprietăților superficiale este cauza apariției unor reacții de oxido-reducere la interfața solid-lichid, potențialul redox fiind factor hotărîtor în schimbarea compoziției ionice, moleculare, a fazei lichide, precum și determinant pentru fixarea reactivilor colectori [10].

Impuritățile din minerale chimice izomorfe și mecanice (incluziuni ale altor minerale), defectele de structură mecanică ale suprafeței minera-

lelor, cât și neuniformitățile geometrice ale suprafeței sînt regiuni cu energie liberă mărită, care determină în mod hotărîtor adsorbția reactivilor și comportarea particulelor în flotație.

Modificările secundare, cum ar fi învelișurile ce se formează pe minerale în zonele de îmbogățire secundară și în zonele de oxidare, creează greutăți în procesul de flotație.

Sub acțiunea oxigenului din aer, și a apei în procesul de extragere, transport, sfărîmarea, măcinare, au loc modificări ale compoziției și structurii mineralelor, modificări a căror caracter depinde de proprietățile minereului, a mineralelor asociate, oxidarea sulfurilor, de exemplu, fiind influențată de diferențele de potențial ale mineralelor, sulfura cu potențial mai pozitiv oxidîndu-se mai încet. Oxidarea conduce la modificarea compoziției și structurii suprafeței sulfurii, fapt ce influențează proprietățile de flotație. Suprafața proaspăt formată a sulfurilor, metalelor native și altor minerale, în momentul formării, nu este hidrofobă. Sorbția de scurtă durată a oxigenului poate face ca suprafața mineralului într-o oarecare măsură să devină hidrofobă. După sorbție are loc acțiunea chimică a oxigenului cu suprafața sulfurii, urmată de oxidarea acestuia și reducerea unghiului de contact.

Apa prin ionii prezenți în ea, acționează cu diferiți ioni superficiali ai mineralului și drept urmare unii ioni ai mineralului trec în soluție în cantități diferite, iar suprafața mineralului capătă sarcină electrică de semn contrar ionilor ce au trecut în soluție. Încărcarea suprafeței are loc, de asemenea, și în cazul adsorbției preferențiale din soluție a ionilor de un anumit semn. Sarcina electrică a suprafețelor și determinanții ei (potențialele electrochimic și electrocinetic) influențează interacțiunea reactivilor cu mineralele, valoarea potențialului zeta caracterizînd gradul de necompensare cu contraioni ai sarcinii electrice a suprafeței mineralului și prin urmare posibilitatea compensării cu ioni ai colectorului, în cazul cînd sorbția acestuia nu este sorbție de schimb.

Suprafețele minerale cu sarcină electrică mare atrag puternic dipolii apei, formîndu-se un strat hidratat la suprafața mineralului. Înlăturarea dipolilor apei de pe suprafața mineralului de către ionii reactivilor are loc numai cînd aceștia se fixează mai puternic pe mineral.

Sarcina electrică negativă împiedică adsorbția pe mineral a anionilor și facilitează adsorbția cationilor. Sarcina pozitivă are acțiune contrară.

În cazul chemosorbției ori reacției chimice eterogene, sarcina suprafeței nu influențează mult adsorbția, deoarece legăturile chimice sînt mai puternice decît cele electrostatice.

Acțiunea reactivilor în procesul de flotație constă în fixarea lor la suprafața mineralelor sau a bulelor de aer. Fixarea reactivilor, atît pe minerale cît și pe bulele de aer, are loc prin adsorbția lor la limitele de separare a fazelor. Ca rezultat al reacției chimice, reactivul formează cu mineralul o nouă fază sub formă de pelicule. Grosimea peliculelor depinde de concentrația reactivului în soluție și de timpul de contact cu mineralul. Reactivii pot, de asemenea, să acționeze între ei, formînd suspensii coloidale ce se pot depune pe minerale, modificîndu-le însușirile. Condiția principală pentru fixarea peliculelor este apropierea parametrilor structurali ai mineralului și precipitatelor.

a. **Fixarea reactivilor pe minerale sub forma compușilor superficiali.** Fixarea reactivilor pe minerale sub forma compușilor superficiali are loc la flotația diferitelor substanțe în cele mai diferite condiții, compușii superficiali deosebindu-se de cei volumici, ei neformînd o fază independentă



deoarece ionii sau atomii rețelei cristaline a mineralului, ce participă la formarea lor, consumă pentru aceasta numai o parte din energia de legătură, rămânând în continuare legați de alți ioni sau atomi ai rețelei.

Compușii superficiali sînt considerați ca radicali fixați într-un mod ori altul de suprafață ce există numai împreună cu ea.

Procesul de formare a compușilor superficiali, după natura forțelor ce acționează, se poate caracteriza ca adsorbție chimică. În cazul formării compușilor chimic superficiali, pe rețeaua cristalină a mineralului se pot fixa nu numai ioni ce nu fac parte din compoziția mineralului ci și cei care se deosebesc de ionii mineralului după dimensiuni și chiar configurație. Așa este cazul cu ionii de xantogenat fixați chimic la suprafața sulfurilor (de exemplu, galena), cu toate că se deosebesc de ionii rețelei acestor minerale atît prin compoziția chimică, cît și prin dimensiuni și configurație.

Conform concepțiilor mai vechi, acțiunea reactivilor cu suprafața mineralelor este determinată de produsul de solubilitate al compusului format la fixare, trebuind ca produsul de solubilitate al acestuia să fie mai mic decît al mineralului. Datele experimentale, într-o serie de cazuri, nu au confirmat această concepție. Așa de exemplu *D.A. Svedov* arată că solubilitatea xantatului de fier format pe pirită este foarte mică și se deosebște de solubilitatea xantatului de fier format volumetric. Fixarea reactivilor de flotație are loc în unele cazuri, cu toate că produsul de solubilitate a compusului format de reactivi cu cationul mineralului este mare și depășește produsul de solubilitate a mineralului [2].

În multe cazuri compușii superficiali formează un strat monomolecular dar, așa cum s-a stabilit, pe diferite sectoare ale suprafeței în anumite condiții se formează mai multe strate. Formarea compușilor superficiali în condițiile flotației frecvent are loc sub forma unei adsorbții ionice de schimb.

**b. Stratele ca formă de fixare a reactivilor la suprafața mineralelor.** La acțiunea mineralelor cu reactivii, în frecvente cazuri se constată formarea pe mineral a stratelor cu compoziție diferită. Grosimea lor este așa de mare încît uneori se poate observa vizual. Neomogenitatea suprafeței mineralelor influențează formarea stratelor. Formarea produșilor insolubili, ca urmare a reacțiilor ce au loc, pe faza solidă are loc nu sub forma unui strat continuu, ci, pentru început, în unele puncte de unde se poate extinde. Stabilitatea stratului față de acțiunea mecanică precum și tăria legăturii stratului la suprafața mineralului, sînt necesare pentru hidrofobizarea suprafeței mineralelor. Tăria legăturii depinde de densitatea stratului și de raportul structural cu rețeaua cristalină a mineralului, stratele legate structural cu mineralul au o legătură bună cu acesta. Mai slab se mențin pe minerale stratele sub formă de lipituri cu structură afinată.

La o suficientă cantitate de reactiv fixat, stratele polimoleculare pot exista la suprafață, cînd cantitatea de reactiv este chiar mai mică decît cea necesară pentru formarea unui strat monomolecular. De aici caracterul mozaical al fixării reactivilor. Formarea stratelor polimoleculare este de neevitat atunci cînd cantitatea de reactiv fixat depășește pe cea necesară pentru un strat monomolecular [37].

**c. Fixarea reactivilor la suprafața bulelor de aer.** Purtătorul energiei superficiale libere la interfața apă-aer este stratul monomolecular al moleculelor de apă. Moleculele stratului interfacial sînt foarte mobile, ar loc schimbul continuu între aceste-molecule și cele din volumul lichidului.

Introducerea în apă a substanțelor superficiale active conduce la concentrarea lor la interfața apă-aer, procesul fiind o formă de adsorbție fizică. Adsorbția la interfața apă-aer a substanțelor eteropolare prezintă un deosebit interes pentru flotație.

În cazul flotației, concentrația de substanțe tensioactive adsorbite la interfața apă-aer este redusă și moleculele acestor substanțe sînt răsîndite la distanță una de alta, ceea ce nu permite acțiunea dintre radicalii hidrocarburici, fapt pentru care se presupune că orientarea lor la suprafața apei nu este perpendiculară, ci în planul stratului superficial sau sub un oarecare unghi față de acesta. Ca rezultat al interacțiunii dintre grupele polare ale moleculelor de substanțe tensioactive și dipolii apei, aceștia din urmă hidratează aceste grupe, creînd în jurul lor un fel de carcasă care asigură o anumită rigiditate stratului superficial de adsorbție, consolidînd acest strat.

Stabilitatea stratului de adsorbție al substanțelor tensioactive este însă micșorată de mișcarea termică și marea mobilitate a moleculelor din stratul superficial.

## 5. REACTIVI SPUMANȚI

### 5.1. Proprietățile spumanților și mecanismul lor de acționare

Pentru realizarea procesului de flotație trebuie să dispunem de o mare suprafață lichid-aer la care are loc aderarea mineralelor. Spuma realizată prin agitarea turburelii ori prin injectarea de aer, mărește considerabil suprafața de separație lichid-aer, însă această suprafață este greu de menținut deoarece ea corespunde unei mari energii superficiale. Energia superficială, fiind produsul dintre suprafața de separație între două faze și tensiunea superficială, este o formă de energie potențială. Deoarece conform celui de al doilea principiu al termodinamicii, energia potențială a unui sistem tinde către minimum, rezultă că și energia superficială tinde și ea către minimum. În consecință, pentru a menține o suprafață de separație lichid-aer mărită, adică pentru a menține bulele de aer create, este necesar să se realizeze o micșorare a tensiunii superficiale a lichidului. Aceasta se realizează cu ajutorul spumanților care, adăugați în mici cantități în turbureală, micșorează tensiunea superficială a apei și permit astfel formarea și menținerea spumei [38].

Spumanții sînt substanțe tensioactive capabile să se adsoarbă instantaneu la interfața apă-aer și să reducă tensiunea superficială (fig.5.1).

Rolul principal al spumanților este de a crește dispersitatea bulelor de aer din turbureală și de a crește stabilitatea spumei, saturată cu particule de mineral flotat.

Acțiune spumantă posedă substanțele organice și electroliții anorganici. Pentru flotația mineralelor se folosesc în principal substanțele organice.

Formarea și menținerea spumei este posibilă și în cazul dozării substanțelor netensioactive (alcool diacetonc, acetolul, alcool etilic) dar numai în prezența particulelor solide, deci se formează spume trifazice. Substanțele netensioactive constituie o nouă clasă de spumanți, puțin studiată [39].

Spumanții folosiți în practică sînt substanțe tensioactive, eteropolare, ce se

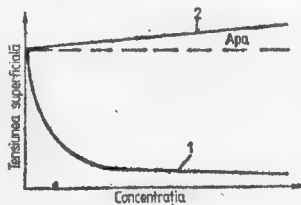


Fig. 5.1. Schimbarea tensiunii superficiale a apei: 1 - caracteristică pentru substanțe tensioactive cu însușiri spumante; 2 - caracteristică pentru substanțe anorganice (electroliți).

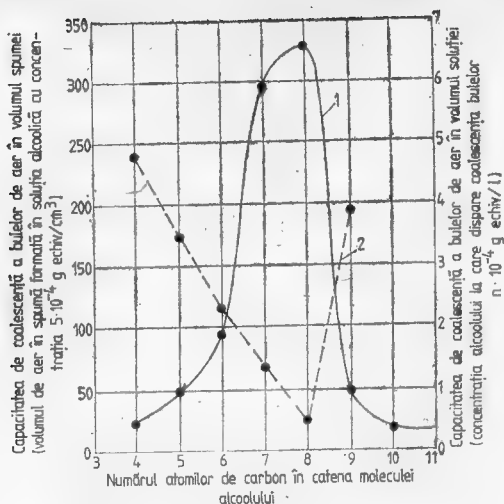


Fig. 5.2. Influența lungimii radicalului hidrocarburic a alcoolului asupra capacității de coalescență a bulelor de aer.

absorb la interfața apă-aer. Ei sînt formați din radicalul hidrocarburic și grupa polară (nedisociabilă ori slab disociabilă —OH).

Alcoolii cu patru atomi de carbon nu spumează. Nu posedă proprietăți de spumare și alcoolii cu numărul de atomi de carbon peste 8, nefiind solubili, în acest caz predominînd acțiunea radicalului hidrocarburic. Alcoolii cu 5—8 atomi de carbon sînt buni spumânți.

Există un maximum clar al activității superficiale și spumante a reactivilor cu lungime diferită a radicalului hidrofob alifatic; acest maximum este diferit și funcție de grupele polare ale reactivului. Relația dintre grupe alchilice ale alcoolului, volumul spumei și concentrația spumei rezultă din figura 5.2.

Din figură rezultă de asemenea că în soluții de alcoolii ce posedă însușiri spumante maxime la concentrații reduse (pînă la 3 mg/l) la interfața aer-lichid se formează un strat relativ dens de molecule de spumant ce practic previne coalescența bulelor [40].

Însușirile spumante și capacitatea de anticoalescență a alcoolului crește pe măsura creșterii lungimii radicalului alifatic și după alura curbelor atinge maximum în zona propil și a amilciclohexanolului.

Din încercările diferitelor clase de substanțe organice cu aceeași grupă polară —OH și diferiți radicali hidrocarburi, a rezultat că radicalul este determinant în formarea bulelor cu stabilitate maximă. Adsorbția moleculelor heteropolare la interfața apă-aer este cu atît mai pronunțată cu cît este mai lung radicalul apolar și în mod similar reducerea tensiunii superficiale. De aceea la început cu creșterea radicalului apolar crește spumarea (partea stîngă a curbei 1 din fig. 5.2). După atingerea anumitei valori critice a radicalului începe asociația reciprocă a moleculelor și moleculele

heteropolare cu radical hidrofob scurt nu se vor contopi reciproc ca urmare a hidratării grupelor polare. Pe măsura creșterii lungimii radicalului apolar forțele de legătură vor crește și vor conduce la formarea agregatelor de molecule care posedă o mai redusă activitate superficială și acțiunea lor spumantă se reduce (partea dreaptă a curbei 1 din fig. 5.2).

Pentru practica flotației este de dorit ca spumantii să nu posede proprietăți colectoare, de aceea grupele polare nu trebuie să fie solidofile.

Este de dorit ca substanțele folosite ca spumanti să posedă o activitate superficială moderată și suficientă solubilitate în apă. Activitatea superficială se caracterizează prin raportul dintre schimbarea energiei libere superficiale la interfața apă-aer și schimbarea concentrației de echilibru a substanței în volumul soluției:

$$\left[ a = \frac{d\sigma}{dc} \left[ \frac{\text{erg/cm}^2}{\text{mol/l}} \right] \right]$$

unde:  $a$  este activitatea superficială;

$\sigma$  — energia specifică superficială,  $\text{erg/cm}^2$ ;

$c$  — concentrația de echilibru a substanței tensoactive în volumul soluției,  $\text{mol/l}$ ;

Spumantii trebuie să asigure o reducere însemnată a tensiunii superficiale a apei în limite reduse de concentrație.

Spumantul este adsorbit la suprafața bulelor de aer, pe care le îmbracă cu un înveliș extrem de subțire, imprimindu-le totodată o oarecare elasticitate necesară stabilității, stabilitate care crește și în funcție de mineralizarea lor cu particule minerale.

Cantitatea de reactiv adsorbită la suprafața bulelor de aer este dată de relația *Gibs*, din care rezultă că adsorbția pozitivă are loc numai dacă  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ , condiție esențială pe care o îndeplinesc toți spumantii, iar

adsorbția este cu atât mai intensă cu cât valoarea absolută a lui  $\frac{d\sigma}{dc}$  a spumantului considerat este mai mare.

Ca urmare a faptului că molecula oricărui spumant are o parte polară hidrofilă și o parte nepolară hidrofobă, se deduce că moleculele de spumant adsorbite la suprafața bulelor de aer se orientează cu partea polară spre turbureală (apă) și cu partea nepolară spre aer. Printr-o astfel de orientare se realizează o micșorare a energiei libere superficiale.

Prin această orientare capetele polare ale moleculei de spumant se vor hidrata de către dipolii apei, formându-se un înveliș de apă care va reduce coalescența bulelor de aer, lucru demonstrat și de faptul că adăugând spumant se realizează bule de dimensiuni mici. De asemenea, spumantul va reduce viteza de ridicare a bulelor, urmare a faptului că bulele își păstrează mai bine forma sferică în prezența spumantului.

Variația tensiunii superficiale cu concentrația exprimată prin raportul  $d\sigma/dc$  din relația lui *Gibs*, raport numit și activitate superficială, depinde de natura grupei polare și lungimea catenelor hidrocarburice în moleculă. Pentru substanțele aceleiași serii omoloage, activitatea superficială după regula lui *Traube-Duclaux* crește de 3,2 ori la creșterea lungimii catenei hidrocarburice cu o grupă  $= \text{CH}_2$ . La același număr de atomi în catena hidrocarburică, acizii carbonici posedă o mai mare activitate superficială decât alcoolii.

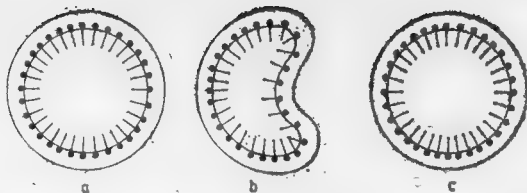


Fig. 5.3. Mecanismul stabilizării bulei de aer acoperită cu un strat de spumant și supusă deformării parțiale: *a* — bula anterior deformării (densitatea stratului de absorbție și tensiunea superficială sînt egale pe toate sectoarele suprafeței); *b* — parte din suprafața bulei este deformată și supusă întinderii (densitatea stratului de absorbție pe stratul deformat este mai redusă, ceea ce a mărit tensiunea superficială și a crescut rezistența bulei); *c* — bula a căpătat forma inițială.

Proprietăți spumante bune posedă substanțele cu catene liniare. Solubilitatea substanțelor aceleiași serii omoloage scade de circa 3 ori la creșterea lungimii catenei hidrocarburice cu o grupă  $= \text{CH}_2$ . Substanțele cu catena lungă cu toate că posedă activitate superficială ridicată, fiind foarte puțin solubile în apă, nu pot fi folosite drept spumânți. Substanțele eteropolare, cu număr redus de atomi de carbon în catenă, de asemenea, nu pot fi folosite ca spumânți datorită activității superficiale reduse.

Creșterea dispersării bulelor în turbureală rezultă ca urmare a unei mai bune dispersări a aerului și a reducerii contopirii bulelor în turbureală. Adaosul unor doze mici de spumant reduce tensiunea superficială cu 1—2 din/cm, ceea ce este suficient pentru ruperea peliculei de apă, respectiv pentru mărunțirea bulelor de aer. Moleculele de spumant adsorbindu-se pe bulele de aer vor crește stabilitatea stratelor de hidrați, urmare faptului că grupa hidrofilă este orientată către faza lichidă și acționează activ cu faza lichidă, ceea ce împiedică descompunerea bulelor la ciocnirea acestora.

În prezența spumantului contopirea bulelor are loc cînd apropierea lor este mai mare decît în absența spumantului (fig. 5.3.).

Dozaje reduse de spumant previn contopirea bulelor și în domeniul de dozaje practicate în flotație coalescența bulelor are loc numai la o foarte mare apropiere a acestora [18]. S-a stabilit însă că spumantul previne contopirea numai a acelor bule care nu se deosebesc pregnant după dimensiuni.

În figura 5.4 se prezintă influența concentrației diferitelor substanțe tensioactive asupra dimensiunii medii a bulelor, din ca-

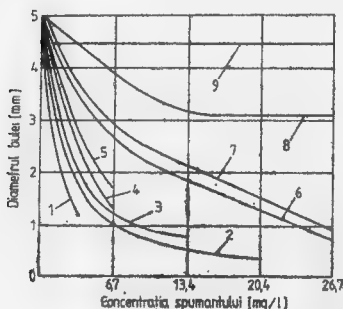


Fig. 5.4. Influența concentrației diferitelor substanțe tensioactive asupra dimensiunii bulelor:

1 — alcool octilic; 2 — terpineol; 3 — ulei de pin; 4 — alcool hexilic; 5 — alcool amilic; 6 — crezol; 7 — laurilamină; 8 — acid oleic; 9 — xantogenat.

re rezultă că spumantii reduc dimensiunea bulelor, dar acțiunea este diferită la diferiți reactivi.

În practică se folosesc spumantii ce conțin 5—8 atomi de carbon în catenă și au solubilitatea în limitele 5—0,2 g/l. Este de dorit ca moleculele spumantilor să nu disocieze.

Această cerință este necesară, deoarece grupele polare disociate de regulă sînt solidofile (exemplu:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2\text{HCl}$ ) și de aceea spumantii cu asemenea grupe au și proprietăți colectoare, ceea ce este de nedorit și apoi față de asemenea substanțe schimbarea  $\text{pH}$ -ului crește brusc capacitatea de spumare.

Într-o măsură suficientă, această cerință este îndeplinită de spumantii ce posedă grupa polară  $\text{OH}$ .

Spuma formată la flotație trebuie să posede stabilitate, deoarece la spargerea rapidă a bulelor, particulele minerale se vor scufunda.

O spumă prea stabilă nu este dorită deoarece se transportă greu, iar concentratele se reflotează greu. Practic se recomandă spume cu timp de existență a bulelor de 10—60 s.

Spumantul asigură bulelor durabilitate din următoarele motive:

— împrejurul grupelor polare a spumantului se formează un strat de hidrat;

— moleculele spumantului împiedică evaporarea apei;

— stratul de adsorbție a spumantului crește elasticitatea bulei, drept urmare rezistența la distrucție crește.

Spumantii trebuie să împiedice coalescența bulelor și să crească stabilitatea spumei.

În prezența spumantului coalescența se reduce deoarece aceasta adsorbindu-se la interfața lichid-gaz formează un strat orientat de molecule a căror capăt polar este hidratat de dipolii apei. Acest strat hidratat împiedică coalescența și permite să se păstreze în turbureală bule mici. În prezența spumantilor, bulele devin mai dure și își păstrează mai bine forma sferică a cărei viteză de ridicare este mai redusă.

Creșterea elasticității bulelor se datorește faptului că adsorbția spumantului este însoțită de reducerea tensiunii superficiale la interfața gaz-lichid.

Tensiunea superficială este cu atît mai mare cu cît este mai mică concentrația de spumant la interfață. În cazul unei alungiri instantanee a bulei, concentrația spumantului în zona de alungire și grosimea filmului de apă se reduce. Aceasta conduce la creșterea tensiunii superficiale și împiedică alungirea în continuare.

Viteza de echilibru a densității stratului de adsorbție în zona de alungire după deformarea bulelor depinde de concentrația spumantului în soluție.

La concentrații ridicate echilibrarea densității stratului are loc repede, adică acțiunea stabilizantă este redusă, fapt pentru care soluțiile saturate nu spumează. În cazul unor concentrații foarte reduse rezistența spumei de asemenea scade deoarece la concentrații reduse tensiunea superficială a soluției se deosebește puțin de tensiunea superficială a apei, fapt pentru care și schimbarea tensiunii superficiale la alungirea bulei este redusă.

Toate sistemele de spume sînt instabile deoarece distrugerea lor duce la o reducere substanțială a energiei libere superficiale [36].

Prezența în spumă a particulelor solide influențează rezistența, durabilitatea ei. Nu toate mineralele însă cresc durabilitatea, ci numai cele flotabile, deoarece mineralele netratate cu colector sînt udate de către apă,

nu aderă la interfața gaz-apă și cad în jos, între pereții bulelor. Distrugerea stratului de spumă are loc ca urmare a două procese: coalescența bulelor ce se află sub stratul de spumă și spargerea bulelor aflate în stratul de spumă.

Ca urmare a coalescenței, dimensiunea bulelor crește pe măsură ce ne apropiem de limita superioară a stratului de spumă.

Particulele care au aderat pe bulă și au unghiul de contact sub  $90^\circ$  împiedică ambele procese de coalescență și de aceea cresc stabilitatea spumei, deoarece are loc o ascensiune capilară a lichidului între particulele aderate la bule, care vor reține apa și astfel se evită distrugerea spumei.

Între temperatură și formarea spumei este o legătură directă. La temperatură ridicată, volumul și stabilitatea spumei se reduc.

Numeroase experimentări au stabilit și acțiune hidrofobizantă a spumantilor asupra mineralelor [2, 8, 18, 36]. Acțiunea colectoare a spumantilor se manifestă prin creșterea vitezei de aderare și a tăriei de fixare a mineralelor pe bule, determinate de o serie de factori.

1. Moleculele de spumant în anumite condiții se fixează cu grupele polare pe suprafața mineralelor acționind ca și colectorii. Aceasta se referă spre exemplu la spumantii cu grupa carboxilică și uneori la cei cu sulfogrupă (alchilarilsulfonați).

Chiar și grupele hidroxil ale alcoolilor uneori datorită forțelor Van der Waals, se fixează la suprafața mineralelor natural hidrofobe ușor oxidate (sulf, cărbune).

2. Moleculele de spumant cu moleculele sau ionii colectoarelor pot forma complecși ce amplifică acțiunea colectoare (fig. 5.5).

În afară de aceasta este posibilă și fixarea independentă a spumantului ce conduce la reducerea hidratării suprafețelor. De obicei se consideră că alegerea consumului optim de spumant constă în stabilirea condițiilor optime de spumare și că tipul de spumant nu are un rol esențial. S-a demonstrat practic că spumantul are și acțiune colectoare, activează flotația unor minerale, acțiune ce este determinată de compoziția și concentrația colectorului, spumantului, de însușirile mineralului și altor condiții de flotație.

În practica flotației sulfurilor de regulă se folosesc minimum 2 spumant și 2 colectori.

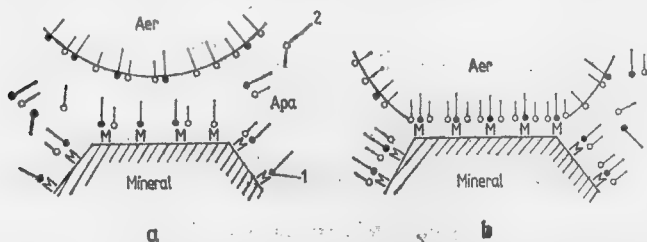


Fig. 5.5. Schema agregării colectorului și spumantului la interfețele fazelor după Leja (a) și Schulman (b):

1 — colector; 2 — spumant; M — metal.



Unul din spumantii asigură obținerea spumei cu însușirile fizice dorite, iar celălalt acționează împreună cu colectorul asigurând desfășurarea procesului de flotație. Mecanismul acționării spumantului constă în faptul că la adsorbția comună cu colectorul favorizează apariția microbulelor la suprafața mineralului [41].

3. Spumantii cresc stabilitatea de fixare a bulelor pe particulele minerale, reducând presiunea capilară în bule, aceasta fiind în relație directă cu valoarea tensiunii superficiale. Prin urmare se reduce presiunea asupra suprafeței de aderare, respectiv se reduce forța de desprindere a bulei de particulă.

4. Reactivii spumantii în unele cazuri pot crește dispersia colectorului în apă ce crește acțiunea colectoare a acestuia.

Acțiunea spumantilor depinde în primul rind de compoziția, structura moleculelor și de concentrația lor în apă. Pe lângă aceștia mai sînt și alți factori ce influențează acțiunea spumantă [6]. La interfața lichid-aer se adsorb molecule și nu ioni ai spumantului. Deoarece majoritatea spumantilor au însușiri acide sau bazice, ei parțial vor disocia în soluție și gradul lor de disociere depinde de  $pH$ -ul soluției. Acțiunea spumantă este mai pronunțată atunci cînd ionizarea este redusă. Spumantii alcoolii cu însușiri alcaline vor spuma bine în mediu alcalin. Uleiul de pin în mediu bazic va spuma mai abundent decît în mediu acid, de aceea consumul lui în mediu acid este mai mare. Uleiurile fenolice au însușiri acide, de aceea spumează mai bine în mediu acid. Stabilitatea spumei crește cu creșterea concentrației moleculelor nedisociate ale spumantului. Pentru acizii grași  $C_{10}$  spumarea optimă are loc la  $pH = 6$ , iar pentru acizii slab solubili  $C_{18}$ , spumarea optimă are loc la  $pH = 11$  (fig. 5.6).

Capacitatea de spumare a spumantilor neionici AGF, OPSM, OPSB, Dowfroth, TEB ș.a. practic nu variază cu schimbarea  $pH$ -ului.

Volumul spumei la concentrația dată de spumant crește cu creșterea temperaturii, în special la acei spumantii a căror solubilitate depinde de temperatură.

Creșterea temperaturii amplifică acțiunea impurităților apolare (ex. petrol) dar excesul lor distruge spuma.

Substanțele polar-apolare de asemenea pot crește și reduce stabilitatea spumei. Astfel urme de acid oleic (0,0001%) cresc mult stabilitatea spumei alcoolului  $n$ -propilic. Adaosul de alchilsulfați alifatici sau aromatici la săpunurile acizilor grași reduce spumarea. Invers, adaosul de acizi grași  $C_{18} - C_{20}$  la alchilsulfații inferiori  $C_{10} - C_{14}$ , spre exemplu la flotația barietei, reduce vîscozitatea spumei, făcînd-o mai fragilă.

Cationii metalelor grele afectează spumarea în funcție de  $pH$ , maximum de spumare reglîndu-se prin variația dozajului alcaliilor (fig. 5.7).

Colectorul singur nu stinge spuma, ci crește spumarea, favorizînd dispersia aerului, comparativ cu spumantul singur. Cînd sînt prezenți cationii ai metalelor, colectorul dimpotrivă va favoriza creșterea diametrului mediu al bulelor, deoarece le ușurează contopirea lor.

Influența xantaților metalelor grele asupra dispersiei bulelor de aer în turbureală rezultă din tabelul 5.1.

Depunerile fine hidrofobe, formate similar particulelor minerale hidrofobe sau a emulsiilor de hidrocarburi, vor reduce hidratarea peretelui bulei și tăria acestuia, iar prin ridicarea bulei la suprafață similar procesului de coalescență va avea loc descompunerea momentală a bulei.

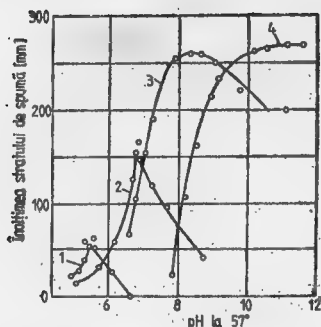


Fig. 5.6. Relația dintre înălțimea stratului de spumă și pH-ul soluției 0,1% săpun de acizi grași: 1 - caprat; 2 - laurat; 3 - miristat; 4 - palmitat.

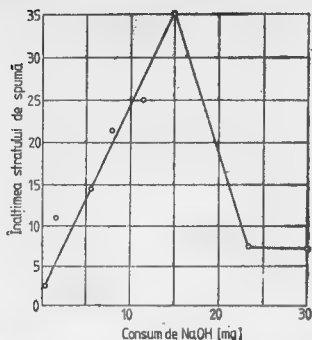


Fig. 5.7. Influența alcaliilor asupra spumării în prezența a 20 mg CuSO₄. Concentrația acid oleic 13 mg/l + 13 mg/l petrol.

Tabelul 5.1

Influența xantaților metalelor grele asupra dimensiunii bulelor din turbureală

Sarea	Consum [mg/l]	Concentrația xantatului butilic [mg/l]						
		0	5	10	20	30	40	50
		Dimensiunea medie a bulelor [mm]						
CuSO₄	50	0,37	0,55	0,88	1,21	1,50	1,65	1,74
Pb(CH₃COO)₂	40	0,32	0,50	0,75	0,86	1,17	1,35	1,42
ZnSO₄	50	0,37	0,37	0,36	0,35	0,33	0,30	0,28

De exemplu la flotație în circuitul de zinc după dozarea sulfatului de cupru, urmată de cea a xantatului, spuma dispăre și se observă doar o peliculă de blendă la suprafață. După dozarea varului va apărea o spumă încărcată normal cu blendă. Și depresanții pot stinge spuma dacă pelicula formată pe bulă va conține hidrați de metale grele (fig. 5.8).

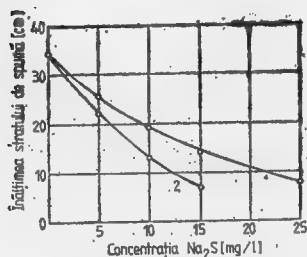


Fig. 5.8. Influența Na₂S și NaCN asupra spumării în prezența CuSO₄ · 5H₂O - 20 mg și 6 mg NaOH (ulei de pin 11,3 mg/l): 1 - NaCN; 2 - Na₂S.

Mecanismul stingerii spumei este legat de descompunerea ionilor hidrați și trecerea cationilor de metale grele în compuși insolubili de CuS sau compus complex CuCN₂. La exces de xantat în spumă, spargerea spumei poate avea loc dozând săruri de metal. Rezultă că una și aceeași substanță poate sparge ori stabiliza spuma.

## 5.2. Clasificarea reactivilor spumânți

Clasificarea spumânților este în funcție de capacitatea maximă de spumare, care are valoare maximă atunci când spumantul se găsește în stare moleculară, stare ce depinde de pH-ul tulburelii de flotație. După acțiunea lor la diferite valori ale pH-ului, spumânții se împart în: spumânți ce posedă capacitatea maximă de spumare în mediu acid, spumânți bazici ce posedă capacitate maximă de spumare în mediu alcalin și spumânți neutri a căror proprietăți spumante sînt maxime în mediu neutru.

După proveniență, spumânții sînt naturali sau de sinteză.

### 5.2.1. Reactivi spumânți acizi

În categoria reactivilor spumânți acizi sînt cuprinși spumânții fenolici (crezoli, xilenoli) și alchil, aril și alchilaril sulfonații.

De obicei, flotația minereurilor de metale neferoase are loc în principal în tulbureli alcaline, adică în condiții mai puțin favorabile folosirii spumânților acizi, totuși ei se folosesc în special la flotația minereurilor neferoase polimetalice.

**Crezolul** tehnic constă dintr-un amestec de orto (35 — 40%) meta (25 — 28%) paracrezol (35 — 40%) și importante cantități de hidrocarburi, fenoli, derivați ai xilenului și hidrocarburi aromatice superioare.

Pentru flotație se recomandă folosirea crezolului tehnic cu un conținut minim de 45% metacrezol.

Crezolul s-a dovedit un spumant selectiv la flotația minereurilor neferoase sulfurice și oxidate, în consumuri de 25 — 100 g/t.

**Xilenolul** tehnic este un amestec de izomeri ai fenolilor monohidroxilici policiclici. Parțial conține și alcoli din seria aromatică, este mai greu solubil, formează o spumă mai stabilă și cu capacitate de spumare mai redusă comparativ cu crezolul. Consumul la flotarea minereurilor este de 50 — 150 g/f.

**Uleiuri ușoare și grele** ale gudroanelor de lemn, obținute la distilarea uscată a diferitelor sorturi de lemn, conțin peste 15% fenoli, în cazul uleiurilor ușoare și peste 60% fenoli, în cazul uleiurilor grele. Au selectivitate redusă și capacitate de spumare redusă. Se folosesc la flotația minereurilor sulfurice monometalice.

**Alchilarilsulfonații** au formula generală:



în care R este radicalul alifatic;

Me — metal.

Proprietăți tehnologice de spumare posedă alchilarilsulfonații cu catene alchilice cu 5 — 11 atomi de carbon. Acești reactivi se folosesc în consumuri de 200 — 250 g/t la flotația minereurilor neferoase polimetalice.

**Acizii grași sintetici fracție  $C_7 - C_9$** , obținuți ca produs secundar la oxidarea parafinelor, posedînd bune însușiri spumante, încep să fie folosiți în locul aerofloataților la flotația pirotinei nichelifere din minereuri de cupru-nichel, la flotația minereurilor de cupru, zinc.

Acizii grași sintetici fracție  $C_7 - C_9$  posedă însușiri colectoare și spumante. Procesul de flotație cu folosirea lor decurge energetic și se termină

de 1,5 — 2 ori mai repede decât în cazul folosirii uleiului de pin. La introducerea în turbureală a acizilor grași sintetici  $C_7 - C_9$ , spuma anterior formată dispare și apoi peste 0,1 — 1 min se reface cu o nouă structură: mai voluminoasă, cu viscozitate redusă și mai puțin impurificată de șlamuri. Se dozează în cantități de 50 — 100 g/t.

### 5.2.2. Reactivi spumânți neutri

Reactivii spumânți neutri se divid în: spumânți ce conțin alcooli aromatici și aliciclici, spumânți ce conțin alcooli alifatici și spumânți ce conțin substanțe cu grupe funcționale eterice.

a. **Spumânți neutri cu conținut de alcooli aromatici și aliciclici.** În această categorie se încadrează reactivii sintetici de tipul ciclohexanolului, dimetilfenilcarbinolului precum și spumânții cu conținut de terpineol, obținuți la distilarea lemnului [40].

**Uleiul de pin**, ale cărui proprietăți spumante depind de prezența  $\alpha$  și  $\beta$  a terpineolului, se obține ca fracție cu temperatura de fierbere redusă la distilarea terebentinei, la temperatura de 150 — 225 — 250°C. Terebentina brută se obține fie prin distilarea uscată a lemnului de pin, fie prin extracția cu benzină din gudron de pin.

Are densitatea 0,915 — 0,935 g/cm<sup>3</sup>, culiure galben-marou, se dizolvă greu în apă, însă în concentrații pentru flotație se dizolvă în întregime. Sorturile superioare conțin peste 60% alcooli terpenici.

Efectul de spumare a uleiului de pin este legat de prezența în compoziție a alcoolilor terpenici și în primul rând a terpineolului  $C_{10}H_{17}OH$ .

Proprietățile colectoare ale uleiului de pin sînt foarte reduse. Consumul de ulei de pin variază în limitele de la 10 la 100 g/t.

Pe lingă ulei de pin, la distilarea gudroanelor de pin se mai obțin ulei ușor cu densitatea 0,95 — 1 g/cm<sup>3</sup> și ulei greu cu densitatea 1,04 — 1,09 g/cm<sup>3</sup> ce conține ca parte activă alcooli aromatici. Conținutul de fenoli în uleiul greu este peste 63%, iar în cel ușor mai redus.

În țara noastră nu se obține ulei de pin, întrucît varietățile de conifere ce cresc aici nu conțin în uleiurile lor decît cantități mici de terpineol.

**Uleiul de metil greu** cunoscut la în țara noastră și sub denumirea de flotanol, se obține ca reziduu la separarea acidului acetic și alcoolului metilic din produsele de distilare uscată a lemnului; este un lichid uleios, de culoare închisă, fără impurități mecanice. Conform condițiilor tehnice, uleiul de gudron de lemn trebuie să conțină cel puțin 40% fenoli.

**Dimetilfenilcarbinolul** este un alcool aromatic terțiar, obținut prin alchilarea benzenului cu propilenă în izopropilenbenzen, urmată de oxidarea acestuia cu hidroperoxid și de descompunerea în dimetilfenilcarbinol, lichid uleios cu miros plăcut.

**Ciclohexanolul** este un alcool secundar, derivat al ciclohexanei. Se obține prin oxigenarea ciclohexanei, hidrogenarea anilinei la ciclohexilamină urmată de trecerea în ciclohexanol, ori prin hidrogenarea fenolului. Pentru flotație se recomandă folosirea ciclohexanolului obținut din ciclohexană ori anilină.

După proprietățile de spumare se apropie de crezol, pe care îl înlocuiește la prepararea minereurilor polimetalice. Are solubilitate în apă pînă la 3,6% și este slab toxic.

b. **Spumantți neutri ce conțin alcooli alifatici.** Alcoolii alifatici cu 6—9 atomi de carbon. Se obțin ca produs secundar în procesul de sinteză a alcoolului izobutilic. Ca reactiv de flotație se folosește fracția de alcooli cu temperatura de fierbere 138 — 175°C, ce sînt un amestec de alcooli cu 6 — 9 atomi de carbon cu catena ramificată. Au dat rezultate bune la flotarea minereurilor polimetalice, folosite sub formă de emulsie stabilizată (cu alchilsulfați), consumurile fiind de circa 3 ori mai reduse decît ale crezolului.

**Uleiul de fuzel**, ai cărui componenți sînt în principal alcoolii propilic, izobutilic și izoamilic, se obțin în procesul de producție a alcoolului etilic din leșii sulfite ale fabricilor de celuloză, sau prin hidroliza lemnului, a coajilor de bumbac.

Uleiul de fuzel este spumant mai selectiv decît uleiul de pin. Se folosește la flotația minereurilor polimetalice în consumuri de 30 pînă la 100 g/t.

**Spumantul I.M** — 68 este format din amestec de alcooli alifatici cu 6 — 8 atomi de carbon, obținuți din olefine fracția C<sub>5</sub> — C<sub>7</sub> prin tratare cu hidrogen și monoxid de carbon la presiune de 200 ata și 150 — 200°C în prezența catalizatorului.

Posedă puternice proprietăți spumante și la flotația minereurilor polimetalice, consumul este de 5 ori mai redus decît al crezolului.

**Alcoolul hexilic terțiar** se obține prin hidratare cu acid sulfuric a metil-pentenului-2, rezultat din propilen 2 prin dimerizarea catalitică.

La folosirea alcoolului hexilic terțiar flotația decurge intensiv și se reduce circulația metalului în produse intermediare.

În țara noastră se practică, ca spumant, alcoolii hexilici obținuți din uleiurile butanolicе, avînd în compoziția lor un amestec de 2-etil-butanol și *n*-hexanol.

**Alcoolii amilici**, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH, se folosesc drept modificatori de spumă la flotația selectivă sub denumirea de spumantți pentazolici Nr. 26, Nr. 124 ș.a.

Diferiți alcooli amilici facilitează la flotare obținerea unei spume fragile dar bine mineralizată, însușire ce îi recomandă atît ca spumantți de bază cit și ca modificatori ai spumei. După capacitatea de spumare, alcoolii amilici depășesc crezolul.

**Metilizobutylcarbinolul**, CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, este folosit frecvent ca spumant la flotarea minereurilor polimetalice, de cupru-molibden și chiar a substanțelor minerale nemetalifere. Acțiunea sa este similară cu cea a alcoolului amilic.

**Spumantții Aerofroth 70, 71, 73, 77**, produși de firma Cyanamid, de asemenea conțin alcooli alifatici [42].

**Aerofroth 70**, alcool hexilic cu catena ramificată, formează o spumă mai selectivă și stabilă decît uleiul de pin și alcoolul crezilic.

**Aerofroth 71**, spumant pe bază de amestec de alcooli superiori C<sub>6</sub> — C<sub>9</sub>, se folosește larg la flotația minereurilor neferoase ce necesită o mare selectivitate a procesului, calitate ridicată a concentratului la consumuri reduse. Se folosește și în amestec cu uleiul de pin, cu care este miscibil în orice raporturi.

**Aerofroth 73**, similar altor spumantți-alcoolici, formează spumesfărmicioase, mai puțin stabile decît cele obținute cu ulei de pin ori crezol. Se dozează individual ori în amestec la prepararea minereurilor ce conțin talc, grafit, sulf, cărbune, precum și la flotarea molibdenitei, a minereurilor cuprifere oxidate.

**Aerofroth 77**, este un amestec de alcooli superiori cu catenă neramificată, se dozează la flotația minereurilor metalice și nemetalifere, are acțiune de durată mai lungă și formează o spumă mai stabilă decât Aerofroth 70.

Ae. ofroth 70 și 77 au culori apoase, iar 71 și 73 culoare galbenă.

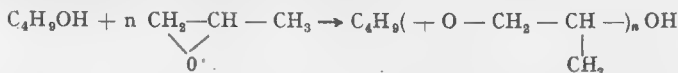
Spumantii aerofroth au următoarele caracteristici fizice:

— greutate specifică la 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0,81 — 0,90
— viscozitate (cP)	5,2 — 10
— solubilitate în apă la 20°C	sub 1%
— punct de solidificare	60 — 70°C
— punct de fierbere	128 — 148°C

c. **Spumanți neutri ce conțin substanțe cu grupe funcționale eterice.**

Dintre spumantii neionici polietilenglicolici și polipropilenglicolici se folosesc: OPSB, OPSM, Dowfroth, Flotanol F, AGF ș.a.

**OPSB** — este un amestec de eteri monobutilici și polipropilenglicolilor obținut prin condensarea alcoolului butilic și oxidului de propilenă la temperatura de 150 — 180°C, presiune 8 — 10 ata, în prezența catalizatorului (hidroxidul de sodiu).



$n = 2, 3, 4, 5, \dots$

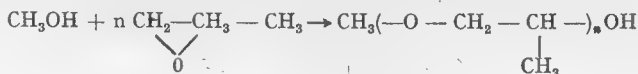
Spumatul OPSB formează spumă abundentă ce depășește de câteva ori cantitatea de spumă formată de spumantii obișnuiți: crezol, ulei de pin, terpenol ș.a.

El este foarte eficace atunci când flotația decurge în prezența hidrocarburilor ce sparg spuma și are efect maxim în cazul turburelilor minerale cu granulație mare. Este recomandat la flotația minereurilor de molibden, cupru-molibden și la minereurile de cupru, plumb când drept colector suplimentar se folosesc uleiuri minerale.

De asemenea, este recomandat la flotarea colectivă a minereurilor polimetalice deoarece se solubilizează ușor în apă, nu se adsoarbe pe suprafețele minerale și se înlătură ușor la spălarea concentratului colectiv înainte de separare. Fiind puternic spumant, dozarea corectă se face numai în formă de soluții apoase diluate 3 — 5%, în consumuri de 10 — 30 g/t.

Spumantul OPSB este un lichid maro uleios cu miros slab; în soluție apoasă 5% trece peste 90% din reactiv. Spumantul are următoarea caracteristică: densitate la 20°C — 0,945 — 0,975; compoziție la distilare la presiune 10 mm col. Hg: 8% fracția cu temperatura de fierbere 60—105°C; 40—55% fracția 105—155°C și 40—55% reziduu. Similar spumantul OPSB este și produsul german Flotanol F (normal butanol etoxilat).

**OPSM** se obține prin condensarea oxidului de propilenă și a alcoolului metilic la presiune de 2—3 ata, în prezența hidroxidului de sodiu:



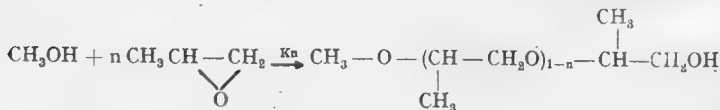
$n = 3, 4, 5, 6, \dots$

Este un spumant puternic, selectiv. Este recomandat la flotația minereurilor polimetalice, de cupru-zinc, fiind un bun înlocuitor al crezolului, la consumuri relativ mai mici.

Spumantul OPSM este un lichid maro uleios cu miros slab, miscibil cu apa în orice proporții. Are următoarea caracteristică: suma fracției eterilor monometilici ai tri și tetrapropilenglicolului este 80% pentru sortul 1 și 73% pentru sortul 2. Restul îl reprezintă reziduul.

Spumanții Dowfroth 200, 250 și 1 012 se obțin prin condensarea oxidului de propilenă și a alcoolului metilic [43]. Au formula generală  $\text{CH}_3 - (\text{O} - \text{C}_3\text{H}_6)_x - \text{OH}$  și greutatea moleculară medie 200—250 — 1 012.

Reacția dintre alcoolul metilic și oxidul de propilenă, în prezența catalizatorului NaOH, este:



Prezintă următoarele caracteristici fizice:

	Dowfroth 200	Dowfroth 250
— limita de fierbere la 760 mm Hg	236—251°C	—
— greutate specifică g/cm <sup>3</sup> la 25°C	0,964—0,967	0,973—0,983
— viscozitate la 25°C (CPS)	6,2	—
— punct de fierbere inițială, °C	—	252
— punct de solidificare, °C	—78	—71

Spumanții Dowfroth sînt complet miscibili și cu alți spumantți, sînt solubili cu apa, se dozează la prepararea minereurilor sulfurice și nesulfurice, alcalinitatea turburelii variind de la pH 12,5 la pH 3,5. Spumantul Dowfroth 250 are acțiune mai puternică decît Dowfroth 200 care este indicat cînd se necesită o spumă extrem de selectivă.

Dintre produsele Dowfroth în afară de Dowfroth 200 și 250 în practică s-au introdus Dowfroth 1012 și 1263 care, similari lui Dowfroth 250, sînt eteri metilici ai polipropilenglicolului dar au masa moleculară 350—400 în loc de 250 și o viscozitate, temperatură de fierbere și temperatură de aprindere mai ridicate.

Acești doi reactivi au o solubilitate mai redusă în apă și formează o spumă mai persistentă [61].

Dowfroth 1012 este mai răspîndit la uzinele de cupru din America de Sud, Dowfroth 1263 la uzinele de nichel din Canada.

Spumanții Dowfroth 1012 și Dowfroth 1263 sînt cei mai tari din seria eterilor glicol metilici. Dowfroth 4082 a fost elaborat special pentru circuitele de cupru-molibden, dar are performanțe deosebite la minereurile de cupru, oxizi de cupru și chiar cărbune. Spumanții Dowfroth 400 și Dowfroth 1400 sînt cei mai puternici din seria celor care se dizolvă complet în apă, se aplică la flotarea substanțelor metalifere cit și la cele nemetalifere. Pentru creșterea extracțiilor spumanții Dowfroth uneori se dozează în amestec cu cei clasici.

Astfel, amestec de Dowfroth 200 cu acid crezilic poate duce la creșterea extracției plumbului, iar amestecul Dowfroth 250 cu 1/4 păcură este recomandat pentru obținerea unei spume mai stabile în turbureli mai puțin alcaline.

Reactivi pe bază de poliglicoli în afară de SUA, URSS se produc în țara noastră AGF-200, AGF-250, în Japonia Nupol 5 M, în Cehoslovacia PEG-600, în Jugoslavia Meriten 4B, iar Flotanolul F în R F Germania.

În țara noastră se mai produce Flotarom DF (butanol propoxilat), destinat în principal ca spumant la flotația minereurilor cuprifere.

**Spumantul E-1** se obține prin condensarea butanolului cu oxid de etilenă.

Sinteza este similară cu a spumantului OPSB cu deosebirea că, în loc de oxid de propilenă se folosește oxid de etilenă, produs mai accesibil. Din încercările efectuate, a rezultat că spumantul E-1 poate fi folosit la flotația minereurilor cuprifere, de cupru-molibden, cupru-zinc și polimetalice, fiind mai puternic decât reactivul OPSB, în special în cazul minereurilor grosier măcinate și în prezența uleiurilor minerale.

**Spumantul T-66** este un produs secundar ce rezultă de la sinteza dimetildioxanului, intermediar la fabricarea cauciucului izoprenic. Are în compoziție peste 60 combinații, principalele fiind alcoolii piranici, dioxanici și glicoli alifatici precum și eteri simpli ai metanolului, trimetilcarbinolului cu alcoolii menționați. Posedă bune însușiri de spumare în raport cu multe minereuri cuprifere, plumboase, polimetalice. În țara noastră produsul similar se livrează sub denumirea de SB.

**Oxal (T-80)** — produs secundar la fabricarea dimetildioxanului obținut prin condensarea izobutilenei și formaldehidei în prezența acidului oxalic [44]. Este un produs policomponent cu compoziție relativ constantă, conține alcoolii dioxani și pirani, dioli, trioli grași, eteri lor cu metanolul, trimetilcarbinolul și eteri complecși cu acidul oxalic. Este un lichid uleios, transparent cu culoare galben-maronie și miros aromat. Are următoarele caracteristici:

densitatea la 20°C, g/cm <sup>3</sup>	1,05—1,08
temperatura de fierbere, °C	153
temperatura de autoaprindere, °C	272
temperatura de aprindere, °C	peste 90
indicele de eter, mg KOH/g	1,5—4
grupe hidroxile, % de masă	23—36
dimetildioxan, % de masă	sub 1
solubilizare în apă, %	2

Oxalul s-a răspândit la flotația cărbunilor, minereurilor de metale neferoase și altor substanțe minerale.

**Hexenol** — amestec de alcoolii hexilici nesaturați cca 80% și alfa oxid metilpenten cca 20%. Se obține prin dimerizarea propilenei și oxidarea dimerului obținut. Dă o emulsie apoasă stabilă, o bună spumare, are temperatură redusă de congelare, este stabil la păstrare, nu posedă miros iritant.

**Epoxol** — este fracția cu metilfenilcarbinol, rezultă în procesul de fabricație a oxidului de propilenă și stirolului. Conține cca 70% metilfenilcarbinol și cca 30% acetofenonă, etilbenzol sub 1%.

**Pirofol (P.F)** produs de condensare a piperilenei cu formaldehidă. Piperilena (pentadien 1,3) — produs secundar la fabricarea izoprenului. Reacția de condensare decurge cu formarea amestecului de eteri, polioli, dioxalani și altor componenți.

Reactivul PF — lichid galben, fluid, cu miros plăcut, moderat solubil în apă.

Hexenolul, Epoxolul și Pirofolul se comportă corespunzător ca spumanti la prepararea minereurilor neferoase.

**Spumanti emulgatori** OP-4, OP-7, OP-10, OP-20.



Acești spumânți sint alchifenolipolietoxilați obținuți prin acțiunea alchilfenolilor cu oxidul de etilenă, avind structura similară cu OPSB OPSM, ș.a.

Ei sint monoeterioctilfenoli ai polietilenglicolilor. Din această clasă fac parte reactivii: OP-4, OP-7, OP-10, iar valoarea lui „n” este 4, 7, 10 și 20. Reactivii de tip OP sint foarte stabili în raport cu săruri de Ca, Mg, Al precum și cu acizi, alcalii. Se foloesc drept emulgatori ai acizilor grași și ca spumânți. La folosirea lor se formează o spumă fragilă și procesul decurge relativ selectiv. Cel mai mult cercetat este reactivul OP-10 la flotarea cinabrlui, calcopiritei, galenei, molibdenitei și altor sulfuri.

El nu poate fi recomandat drept spumant atunci cînd se folosesc drept colectori xantații, aerofloații, deoarece distruge spuma formată de acrofloați și ulei de pin. El dă rezultate bune atunci cînd în minereu sint prezente sisturi cărbunoase.

#### **Spumânți neionici pe bază de alcooli indigeni.**

Prin polietoxilarea alcoolilor indigeni cu catenă linară (diferite fracțiuni de alcooli de la  $C_1$ — $C_{18}$ ) și oxid de etilenă, s-au sintetizat spumânți neionici dintre care spumantul  $S_1$  pe bază de alcooli  $C_5$ — $C_6$  cit și spumantul  $S_3$  pe bază de fracțiune de alcool  $C_7$  și spumantul  $S_6$  pe bază de ulei de fuzel și oxid de etilenă, au dat rezultate foarte bune la aplicarea industrială în flotație, rezultate comparabile cu a spumanților uzuali indigeni.

Tot pe bază de alcooli  $C_5$ — $C_6$  și oxid de etilenă s-au sintetizat spumânții  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  și  $C_4$  cu grade de etoxilare diferite.

La flotarea minereurilor cuprifere toți acești spumânți au dat rezultate satisfăcătoare comparative cu cea a spumanților uzuali, la flotația minereurilor polimetalice rezultate mai bune s-au obținut cu spumânții  $C_1$ ,  $C_2$  cu grad de etoxilare mai mic [45].

În țara noastră s-au experimentat cu bune rezultate spumânții neionici Icedol F — produs intermediar la fabricarea n-butil-eterilor polipropoxilați, avind ca substanță activă n-butil di și tripropilen glicool și Icedol 300, produs secundar în tehnologia de obținere a eterilor n-butilici propoxilați, avind ca substanță activă eter n-butilic al polipropilenglicolului cu un grad de propoxilare 4—6, produsul reprezentînd baza de distilare, ce conține termeni care distilă la temperatura de peste 25°C [46].

#### **Polialcozialcane**

Reactiv TEB (1, 1, 3 — trietoxibutan) se încadrează în grupa compușilor chimici-acetali.

Acetalii sint lichide incolore cu miros plăcut.

Prin acționarea cu soluțiile acide apoase se descompune în aldehidele și alcoolii respectivi, 1, 1, 3-trietoxibutanul se obține prin interacțiunea aldehidei crotonică cu alcool etilic. TEB este un spumant foarte eficace pentru flotarea selectivă a minereurilor neferoase polimetalice, cuprifere, compacte, etc. Consumul său este mai redus decît al spumanților uzuali.

Acest spumant a căpătat o largă răspîndire la uzinele de preparare din Africa de Sud. În mediu slab acid se hidrolizează, produșii de hidroliză oxidîndu-se ușor, fapt pentru care apele ce conțin acest spumant nu necesită epurare.

**Dialchilftalați** sint eteri ai alcoolilor și acidului ortoftalic și au formula generală  $C_6H_4(COOR)_2$ .

În SUA s-au brevetat ca spumânți dipropilftalatul, dibutilftalatul, dihexilftalatul. Datorită prețului ridicat nu și-au găsit încă folosire.

Dialchilftalații pot fi folosiți la flotația minereurilor polimetalice, baritei și altor minereuri, atît la flotarea colectivă cit și la cea selectivă.

### 5.2.3. Reactivi spumânți bazici

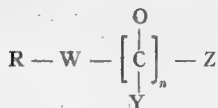
Cu excepția piridinei grele, reactivii din grupa spumânților bazici au o folosire limitată.

Piridina grea conține omologi ai piridinei  $(CH_3)_n C_6H_{5-n} N$ , unde  $n = 1-4$ , chinolină, omologi ai chinolinei și substanțe neutre. Conținutul de baze piridinice este peste 90%.

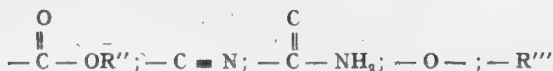
Se folosește la flotarea minereurilor cuprifere, plumboase, ș.a., și se obține ca produs secundar în industria cocschimică.

### 5.2.4. Noi reactivi spumânți

Cu eficiență ridicată la flotația minereurilor sulfurice de cupru-moi libden s-a dovedit *reactivul utilizat în SUA* cu formula generală:



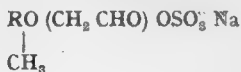
unde R este radical alifatic saturat cu 1—12 atomi de carbon, conținând grupa fenil și alchilaril, grupa alchilaril fiind formată din radicalul alifatic saturat cu 1—6 atomi de carbon; W — se alege din grupa formată din oxigen, sulf, imino și iminoalchil substituit, unde radicalul alchil este format din radical alifatic saturat cu 1—12 atomi de carbon;  $n = 1-4$ ; X și Y — corespunzător fie hidrogen, fie radical alifatic saturat cu 1—8 atomi de carbon; Z se alege din grupa formată din



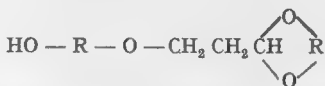
unde R'' și R''' sînt radicali alifatici cu 1—8 atomi de carbon. Consumul de spumant este de 4—450 g/t.

Comparativ cu spumânții tradiționali noul spumant a asigurat creșterea extracției molibdenului cu cca 34% și a cuprului cu 11% [102]. Din-tre noii spumânți pentru flotația minereurilor polimetalice s-au propus: eterul 2-aminoetilvinilic  $CH_2=CH-OCH_2CH_2NH_2$ ; reactiv ce conține un amestec de alcooli mono și poliatomici 30—50% (procente de greutate), eteri simpli 30—50%; eteri complecși ai acidului oxalic 0,5—15%, restul componenți volatili; produși de oxipropilenizare ai derivaților alchilici 1,3 dioxanali, sau derivați alchilici ai 1,3 dioxanalilor.

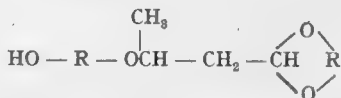
Spumânți eficienți la flotația minereurilor de Cu, Pb, Zn sînt *sulfatii alcoolilor oxipropilenici* cu formula generală:



unde R este radical alchilic simplu ori ramificat  $C_1-C_8$ ;  $n = 1-8$ ; precum și produsele de condensare a acroleinei cu alcooli multiatomici cu formula generală:



sau produse de condensare a aldehidei crotonice cu alcooli multiatomici cu formula generală:



unde R poate fi:  $-CH_2CH_2-$ ;  $-CH_2CH_2CH_2-$ ;  $CH/CH_3/CH_2-$ ;  $-CH/CH_3/CH/CH_3$ ;  $-CH/CH_2/OH/CH_2-$ ;  $-CH_2CH/OH/CH_2-$   $-CH_2CH_2/CH_3/CH_2-$ .

Pentru flotația minereurilor de metale neferoase s-a mai propus un spumant format din compuși hidroxi 95—99% (după greutate) oxid de olefine 0,5—2,5% și 0,5—2,5% glicooli [102]:

## 6. REACTIVI COLECTORI

### 6.1. Clasificare și generalități privind mecanismul de acționare

Reactivii colectori sînt substanțe organice folosite pentru hidrofobizarea selectivă a mineralelor, hidrofobizare ce rezultă ca urmare a adsorbției moleculelor sau ionilor colectoarelor pe suprafața mineralilor.

Majoritatea colectoarelor se caracterizează printr-o structură complexă a moleculelor eteropolare, formate din partea polară și apolară.

Partea apolară reprezintă un radical hidrocarburic ce practic nu interacționează cu apa. Partea polară în schimb acționează cu apa. La adsorbția pe mineral a substanțelor eteropolare, părțile apolare ale moleculei se orientează către faza apoasă, iar cele polare către mineral, orientare ce asigură hidrofobizarea mineralului.

Aspectul grupei polare influențează mult acțiunea colectoare. Tăria legăturii dintre ionul metalului și anionul colectorului crește mult atunci cînd sînt două grupe polare ce ocupă locuri alăturate în molecula reactivului. În acest caz, ionul metalului se va lega de ambele grupe polare ale reactivului formînd compuși greu solubili, avînd loc și o creștere a cantității de reactiv adsorbit și respectiv a hidrofobității.

Avînd în vedere că rolul colectoarelor este de a hidrofobiza mineralele, acești reactivi se clasifică după capacitatea de a disocia în ioni în soluții apoase, avîndu-se în vedere de care tip de ioni (anioni sau cationi) este legată acțiunea colectoare. Pentru colectorul ce disociază în cation și anion, unul din ei ce produce direct hidrofobizarea poate fi numit ion hidrofobizant, iar celălalt nehidrofobizant.

În componența ionului hidrofobizant întotdeauna intră radicalul hidrocarburic, prezența căruia asigură hidrofobizarea. Radicalul hidrocarburic nu poate să adere la mineral, de aceea în componența ionului hidrofobizant mai intră o grupă atomică ce asigură legătura radicalului hidrocarburic cu mineralul. Această grupă se numește solidofilă. Astfel, în componența ionului hidrofobizant intră radicalul hidrocarburic și grupa solidofilă. Efectul de hidrofobizare a colectorului depinde de lungimea și structura radicalului hidrocarburic, pe cînd grupa solidofilă influențează indirect, de compoziția și structura ei depinde caracterul interacțiunii, stabilitatea fixării colectorului pe mineral și selectivitatea reactivului.

Structura colectorului și rolul elementelor în acțiunea colectoare se prezintă în figura 6.1.

Hidrofobizarea selectivă a suprafețelor mineralelor se poate realiza folosind colectori de compoziție și structură diferită. Pentru flotarea dife-

$\begin{array}{cccccccccccccccc} & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H \\ H & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C \\ & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H & H \end{array}$																			
MOLECULA																			
Grupa apolară										Grupa polară									
ANION										Cation									
Ion hidrofobizant										Ion nehidrofobizant									
Radical hidrocarburic										Grupa solidofilă									

Fig. 6.1. Structura moleculei oleatului de sodiu și rolul elementelor structurale în acțiunea colectoare.

ritelor tipuri de minereuri se folosesc citeva zeci de colectori ce se pot clasifica după compoziția chimică și însușiri fizice precum și după folosirea lor la flotarea diferitelor materii prime minerale.

Colectorii se clasifică de obicei după caracterul interacțiunii lor cu suprafața mineralelor, după capacitatea de disociere în ioni, precum și după criteriul — care ion hidrofobizează mineralul, anion sau cation.

Toți reactivii colectori se pot împărți în patru grupe:

a) colectori anionici la care ionul hidrofobizant este anion, iar grupele solidofile sînt reprezentate de grupa carboxilică sau săpunurile lor, grupă sulfonică, sulf bivalent ș.a.;

b) colectori cationici la care ionul hidrofobizant este cation, iar grupa solidofilă conține azot pentavalent;

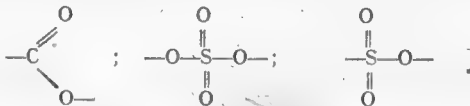
c) hidrocarburi apolare — uleiuri minerale, uleiuri de la distilarea lemnului, rășini de diferite compoziții și structuri, ce nu disociază în ioni;

d) colectori cu compoziție nedefinită — amestecuri ale diferitelor combinații organice cum sînt gudroanele de cărbune, uleiurile de șisturi, petrolul oxidat ș.a.

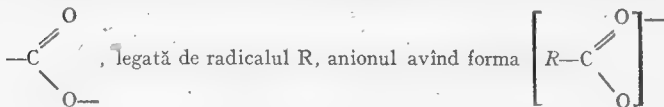
După clasificarea prezentată în figura 6.2, colectorii se împart în două grupe: 1) ionogeni, ce disociază în ioni și 2) neionogeni, ce nu disociază în ioni.

a. **Colectorii anionici** în funcție de compoziția și structura grupei solidofile se împart în două grupe:

— *Colectorii anionici cu grupa solidofilă carboxilică, sulfatică și sulfonică — colectori oxihidrilici*



Frecvent, dintre acești colectori se utilizează acizii grași și săpunurile lor. Grupa solidofilă este reprezentată în acest caz de ionul carboxil



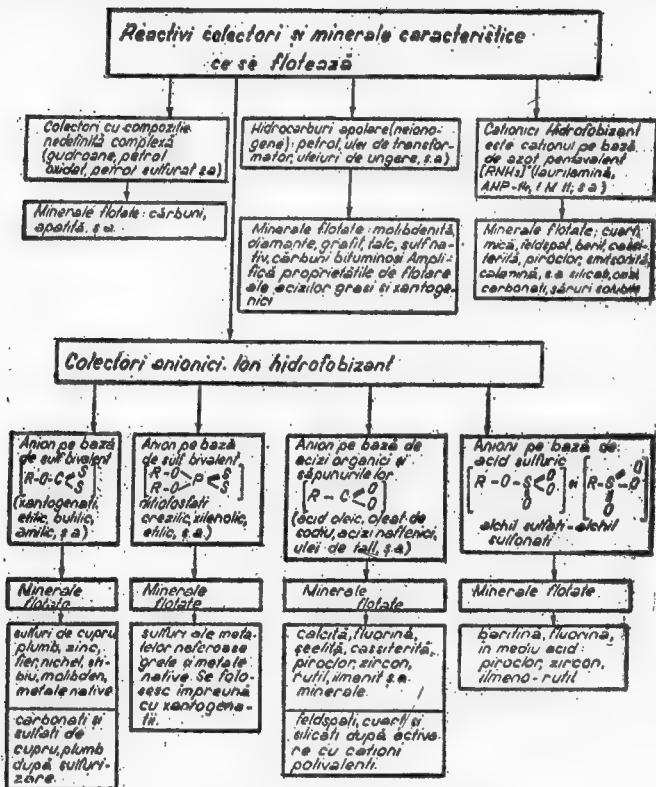


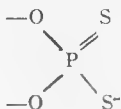
Fig. 6.2. Clasificarea reactivilor colectori.

Reactivii cu grupa solidofilă carboxilică (acidul oleic, oleatul de sodiu ș.a.) au găsit răspindire — la flotarea mineralelor ce au în rețeaua cristalină cationi ai metalelor alcalino-pămîntoase — calciu, stronțiu, bariu, magneu, precum și la flotarea unor minerale oxizi ai metalelor rare, neferoase (de exemplu, carbonați, oxizi, sulfati).

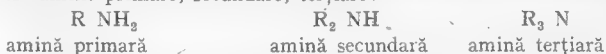
Colectorii cu grupa solidofilă sulfatică și sulfonică (alchilsulfatii și alchilsulfonații) se folosesc mai puțin datorită studierii mai reduse a comportării lor.

— Colectori anionici cu grupa solidofilă reprezentată de sulf bivalent — colectorii sulfhidrici. Dintre ei în primul rînd menționăm xantogenatii, anionul cărora  $ROC(S)S^-$  este format din radicalul organic R și grupa solidofilă legată de el —  $OC(S)S^-$ .

La flotarea mineralelor sulfuroase un rol deosebit îl au și ditiiofosfații care spre deosebire de xantați au în grupa solidofilă fosfor în loc de carbon, anionul lor  $(RO)_2P(S)S^-$  fiind format din doi radicali organici R și grupa solidofilă:



b. **Colectorii cationici** sint derivați organici ai amoniacului. Prin înlocuirea atomilor de hidrogen din amoniac printr-un radical hidrocarburic se obțin aminele. În funcție de numărul de atomi de hidrogen înlocuiți se deosebesc amine primare, secundare, terțiare:



Sărurile aminelor cu acizi minerali și baze cuaternare sint colectori cationici. Anionii colectoarelor cationici frecvent sint reprezentați de halogeni sau hidroxil, care în interacțiunea cu mineralul nu au o participare activă.

Spre deosebire de colectorii de tip anionic caracterizați prin fixare puternică la suprafața mineralelor, colectorii cationici de regulă se fixează slab și se pot desorbi ușor, de exemplu reducând concentrația lor prin diluarea turburelii.

Colectorii cationici se folosesc de regulă la flotarea silicaților, alumino-silicaților, unor oxizi, la care folosirea colectoarelor anionici este neselectivă, neeficientă.

La flotația mineralelor sulfurice colectorii cationici nu aude regulă avantaj comparativ cu xantații, ditiiofosfații și alți reactivi, motiv pentru care nu și-au găsit aplicarea.

Structura moleculelor colectoarelor anionici și cationici, precum și compoziția anionilor și cationilor obținuți la disocierea electrolitică o ilustrăm de pildă prin prezentarea xantatului butilic de potasiu și a laurilaminei (fig. 6.3).

c. **Hidrocarburi apolare**, inclusiv produsele de distilare ale țițeiului, petrolului, uleiuri de ungere, sint reactivi care nu disociază, sint greu solubili în apă și nu au o compoziția chimică constantă. Hidrocarburile apolare nu conțin grupe polare, de aceea nu acționează cu dipolii apei.

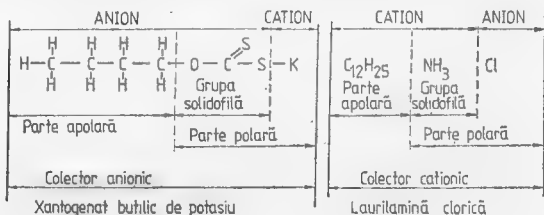
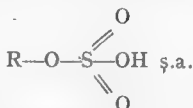


Fig. 6.3. Structura moleculelor colectoarelor anionici și cationici.

Neavînd grupe solidofile nu acționează chimic cu mineralele și nu formează la suprafața lor strate orientate de adsorbție. Ele învâluiesc mineralele, se lipsesc sub formă de peliculă subțire, amplificînd hidrofobitatea mineralului. Se folosesc la flotația mineralelor ce posedă flotabilitate naturală: cărbuni, grafit, sulf, molibdenit, diamante ș.a. În combinație cu colectori anionici — acizi grași, se folosesc la flotația silicaților, carbonaților, oxizilor.

**d. Colectori cu compoziție nedefinită.** Colectorii din această grupă reprezintă amestecuri ale diferitelor combinații organice. Exemple din acești colectori sînt gudroanele de cărbune, de sisturi bituminoase, de lemn, de turbă, petrol oxidat și sulfonat ș.a.

Compoziția acestor colectori este complexă, de exemplu gudroanele conțin: alcooli superiori  $R-OH$ , acizii carbonici  $R-COOH$ , esteri complecși:



În produsele de distilare în afară de acești componenți mai sînt prezente uleiuri hidrocarburice.

Diferite gudroane s-au folosit mult la flotația minereurilor, cărbunilor, însă cu timpul au fost înlocuite cu colectori sulfhidrici și oxihidrilici la flotarea minereurilor, iar la flotarea cărbunilor de către petrol sulfonat ș.a.

**Generalități privind mecanismul de acționare.** Acțiunea collectorului cu mineralele din turbureală se caracterizează prin adsorbția lor, la baza acțiunii collectorilor anionici fiind chemosorbția ce trece în reacție chimică eterogenă. În cazul collectorilor ce disociază în ioni, formarea primului strat monomolecular, adsorbit uneori, este rezultatul unei adsorbții ionice de schimb. De regulă se consideră că după adsorbția pe minerale a moleculelor ori ionilor, se formează un strat de adsorbție orientat cu grupele apolare către faza lichidă, orientare ce conferă mineralului hidrofobitate și face să crească valoarea energiei libere superficiale la interfața mineral-apă. Se consideră că la hidrofobizarea mineralului de către collector apare o nouă suprafață de separare (radical hidrocarburic — apă, respectiv  $CH_3$ —apă) în locul vechii interfețe mineral-apă și, la formarea unui strat compact pe un sector cu suprafața de  $1 \text{ cm}^2$ , energia liberă crește cu valoarea  $A = \sigma_{CH_3-H_2O} - \sigma_{m,a}$ .

Dacă hidrofobizarea este rezultatul folosirii collectorului anionic, anionul acestuia se fixează chimic cu cationul rețelei mineralului prin intermediul grupeii solidofile, suprasaturînd legăturile libere ale acestor cationi și reducînd astfel energia superficială la interfața mineral-apă cu valoarea  $B = \sigma_{CH_3-H_2O} - \epsilon$

unde:  $\epsilon$  este energia de legătură a compuşilor grupeii solidofile ale collectorului cu cationii rețelei mineralului pe un sector cu suprafața de  $1 \text{ cm}^2$ .

Este evident că cerința celui de al doilea principiu al termodinamicii (toate procesele spontane conduc la reducerea energiei libere a sistemului) va fi respectată atunci cînd  $B > A$ . Prin urmare, hidrofobizarea prin fixarea chimică a collectorului este posibilă dacă reducerea energiei libere a sistemului, după saturarea legăturilor libere prin fixarea collectorului, depășește



creșterea de energie liberă determinată de orientarea către faza apoasă a radicalilor hidrocarburici liberi ai colectorului [2,5]. Prin aceasta se desprinde rolul important ce revine grupei solidofile și radicalului hidrocarburic în procesul de hidrofobizare a mineralului.

Acțiunea grupelor polare ale colectorului cu suprafața particulelor minerale conduce nu numai la fixarea lor pe mineral ci înainte de toate la hidrofobizarea selectivă. Selectivitatea proceselor de chemosorbție selectivă, ce au loc la suprafața mineralului, este determinată în principal de însușirile fizico-chimice ale colectoarelor, pe cînd selectivitatea adsorbției electrostatice este legată de raportul sarcinilor electrice de suprafață ale mineralelor separate [47].

Legătura chimică (datorită căreia are loc legarea anionului colectorului cu mineralul) și valoarea energiei acestei legături depind de compoziția și structura grupei solidofile. Energia de legătură cu cationii de metale

grele (Pb, Ni, Cu, Fe ș.a.) a grupei solidofile a xantaților —  $\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{S} \end{array}$

este destul de mare și prin aceasta se explică fixarea puternică a anionilor xantaților la suprafața mineralelor. Desigur, energia legăturii chimice ce determină fixarea anionului colectorului pe mineral depinde nu numai de compoziția și structura grupei solidofile ci și de specificul genetico-structural al mineralelor.

Tăria fixării colectoarelor pe minerale este destul de mare, ce se demonstrează și prin faptul că uneori este imposibil de înlăturat colectorul fixat de pe suprafața mineralelor. Energia de legătură a cationului mineralului cu anionul colectorului este constantă în șirul omolog al colectoarelor cu aceeași grupă solidofilă și practic nu se schimbă prin creșterea lungimii radicalului hidrocarburic. Trebuie însă reținut că tăria de fixare este determinată nu numai de energia de legătură a anionului colectorului și cationului rețelei mineralului, ea depinde și de natura anionului rețelei (exemplu: diferența tăriei de fixare a xantațului pe cerusită și galenă), precum și de lungimea radicalului hidrocarburic din molecula reactivului. La fixarea chimică a colectorului, densitatea stratului de colector de obicei reprezintă 20—30% monostrat, ceea ce este suficient pentru flotație. Avînd în vedere neomogenitatea energetică a suprafeței mineralului, este posibilă și formarea mai multor straturi. Viteza de acționare a colectoarelor, pe lîngă starea suprafeței, mai este determinată de specificul chimic, structural și de concentrația reactivului. Reactivii neionogeni, greu solubili, acționează sub formă de picături și pentru flotație acțiunea lor durează mai multe minute. Reactivii ionogeni acționează rapid, unghiul de contact formîndu-se în 2—3 min. Viteza de acțiune crește pe măsura creșterii concentrației reactivului din soluție. Hidrofobizarea maximă a suprafeței sulfurilor și metalelor native, sub acțiunea colectoarelor, are loc cu atît mai repede cu cît este mai mare activitatea de adsorbție și chimică a mineralului în raport cu oxigenul.

Problema vitezei de acționare a colectoarelor cu mineralele, a densității stratului de adsorbție format, ambele determinînd gradul de hidrofobizare a mineralului, prezintă un aspect practic direct, deoarece flotația unei particule de mineral sau a alteia nu poate începe înaintea momentului de timp cînd se termină formarea stratului de adsorbție cu densitatea (grosimea),

care să asigure flotația particulei. S-a stabilit că particulele mai mari au nevoie de densități de adsorbție mai mari. În funcție de aceasta, timpul pentru formarea stratului de adsorbție depinde de concentrația și natura colectorului, fiind diferit în funcție de dimensiunea particulelor. Pentru a asigura flotația atât a particulelor mari cât și a celor mici, condițiile de acționare a reactivilor trebuie să fie diferite; particulele mari, contact de mai lungă durată și concentrație mai mare, cele mai mici, concentrație și timp mai redus.

Efectul de hidrofobizare, caracterizat prin valoarea unghiului de contact, crește pe măsura alungirii catenei radicalului hidrocarburic. Ramificarea radicalului hidrocarburic (trecerea de la stare normală la cea izo) influențează de regulă negativ acțiunea colectoare a reactivului. Pentru acțiunea colectoare, importantă mai este de asemenea apartenența reactivului la grupa alifatică ori aromatică. Colectorii cu grupa apolară aromatică ciclică nu posedă avantaje comparativ cu cei în construcție normală.

Grupa solidofilă a colectorului poate avea caracter acid ori alcalin. Colectorii cu grupă solidofilă acidă se împart în carboxilici și sulfhidrici. În categoria celor carboxilici sînt cuprinși acizii carbonici și săpunurile, iar în cei sulfhidrici — xantații, mercaptani, diti fosfați ș.a.

Introducerea înlocuitorilor cu grupa chimică activă solidofilă conduce la schimbarea energiei legăturii chimice a anionului colectorului cu cationul rețelei cristaline, influențînd asupra puterii colectoare a reactivului. Este de remarcant în acest sens schimbarea puterii colectoare a analogilor xantogenatului la trecerea din monotiocarbonat în ditiocarbonat (xantat) și apoi la tritiocarbonat; prin introducerea atomilor de sulf în locul oxigenului în

O

||

grupa — C — crește puternic puterea colectoare, xantogenații fiind puternici colectori, iar prin transformarea ditiocarbonatului (xantatului) în tritiocarbonat, prin introducerea atomului de sulf în locul oxigenului legat de radicalul hidrocarburic, de asemenea crește puterea colectoare însă într-o mai mică măsură. Introducerea sulfului în locul oxigenului în tiocarbonați duce la reducerea afinității lor către apă, crește stabilitatea acestor compuși în raport cu apa, crește tăria legăturii anionului colectorului cu cationul rețelei cristaline a mineralului. Importanță prezintă de asemenea structura nucleului grupei solidofile. Astfel, comparînd xantații cu diti fosfații constatăm că fosforul în diti fosfați fiind pentavalent are o energie de legătură mai puternică cu sulful (comparativ cu energia de legătură dintre carbon și sulf din xantogenați), iar legătura sulfului cu cationul rețelei cristaline va fi mai slabă. Astfel se explică solubilitatea ridicată și capacitatea colectoare mai redusă a derivaților acidului diti fosforic comparativ cu xantogenații. Deosebirile grupelor solidofile determină schimbări în domeniu larg al energiei legăturii ionilor colectori cu cationii rețelei mineralului. Corespunzător se schimbă și acțiunea colectoare a reactivilor.

După cunoștințele acumulate în etapa actuală [48], pentru procesul de flotație sînt caracteristice următoarele mecanisme de fixare a colectoarelor prezentate în tabelul 6.1.

1. *Mecanismul anionic.* În procesul de fixare a colectorului are loc schimbul anionului din dublu strat electric al mineralului (în armătura interioară ori exterioară a stratului) cu anionul colectorului.

Deosebim două subclase ale acestui mecanism:

a) formarea unor legături covalente între mineral și colector ca urmare a fixării colectorului în armătura interioară a stratului dublu electric; în

Clasificarea mecanismelor de fixare a colectoarelor pe minerale în procesul de flotație

Mecanismul	Forma de fixare a colectoarelor			Prezența transferului de electroni la interfața L : S	Tipul adsorbției		Fixarea în dublul strat electric		Exemple de sisteme de flotație colector — mineral
	anion	cation	moleculă		fizică	chimică	armătură exterioară	armătură interioară	
Anionic a	+	-	-	+	-	+	-	+	RO(SO <sub>3</sub> )OH — barită RCOOH — oxizi, siliciți, săruri. RSH — sulfuri de metale neferoase grele
Anionic b	+	-	-	-	+	-	+	-	RO(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH R(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH } oxizi Al, Fe, Ti, Ta ș.a.
Cationic	-	+	-	-	+	-	+	-*)	[R <sub>4</sub> N]Cl } oxizi Al, Fe, Ti, Ta, Si ș.a. [RNH <sub>3</sub> ]Cl
Coordinativ	-	-	+	+	-	+	-	+	RNH <sub>2</sub> — smitsonit ROCSNHR' } sulfuri de metale neferoase grele ROCSSR'
Chelatic	+	-	+	+	-	+	-	+	ROCSSH sulfuri de (RO <sub>2</sub> )PSSH metale neferoase grele R <sub>2</sub> NCSSH RCONHOH — Minerale ce conțin fier; C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> — piroclor; RC(OH)COOH — zircon
Fixare prin legătură de hidrogen	-	-	+	-	+	-	-	+	RCOH — cărbuni RCOH + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CHCH) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub> loparit
Mecanism prin umectare	filme			-	+	-	-	+	Uleiuri hidrocarburi — minerale hidrofobe ori hidrofobizate

\* — În sisteme cu săruri cationii aminelor se fixează direct la suprafață (de exemplu KCl) deoarece grosimea stratului dublu electric în aceste sisteme (~3 Å) nu împiedică fixarea.

acest caz sarcina suprafeței nu are rol determinant, adsorbția este posibilă pe suprafețe cu sarcină negativă ori pozitivă, ea este puternic selectivă și fixarea este ireversibilă. Adsorbția va fi determinată în special de centrii activi ai suprafeței mineralului. Această subclasă de fixare este specifică adsorbției mercaptanilor pe mineralele de metale neferoase și acizilor carbonici pe minerale siliciți și oxizi.

Ca exemplu se poate prezenta sistemul oleat de sodiu — rutil. La concentrații reduse de oleat ( $10^{-7}$  —  $10^{-2}$ M) flotația rutilului are loc numai la  $pH$  sub 6,7, ceea ce corespunde domeniului de sarcină pozitivă a suprafeței mineralului.

La creșterea concentrației adsorbția devine specifică, se formează legături covalente și mineralul flotează și la  $pH$  peste 6,7 adică atunci când sarcina suprafeței rutilului devine negativă, adsorbția fiind împiedicată doar la  $pH$  peste 11,5 când se manifestă respingerea electrostatică a anionilor colectorului de către suprafața cu sarcină negativă, respectiv încetează flotarea rutilului.

b) adsorbția are loc ca urmare a atracției electrostatice, este reversibilă, lipsește acțiunea specifică, nu se formează legături covalente și fixarea anionilor colectorului are loc în armătura exterioară a stratului dublu electric. Suprafața mineralului are sarcină contrarie, pozitivă.

După acest mecanism are loc fixarea alchilsulfatilor și alchilarilsulfonaților pe corund, rutil, magnetit, ilmenit, zircon, wolframit, microlit ș.a., oxizi și alumosilicați.

II. *Mecanismul cationic.* După acest mecanism are loc fixarea electrostatică a aminelor în armătura exterioară a dublului strat electric. Valoarea adsorbției colectorului cationic respectiv flotabilitatea mineralelor sint determinate de semnul și valoarea sarcinilor partenerilor. Fixarea este nespecifică și are caracter reversibil. După acest mecanism se fixează aminele pe corund, rutil, magnetită, ilmenit, zircon, wolframit, microlit, cuarț, mică ș.a.

III. *Mecanismul coordinativ.* Acest mecanism este tipic pentru colec-tori, uleiuri neutre, dialchiltionocarbamați. Pentru acești reactivi complexarea lor are loc prin acțiunea cationului metalului la suprafața mineralelor. Pentru acest mecanism dublu strat electric la interfața lichid-solid nu împiedică fixarea reactivilor neutri la suprafața mineralelor.

Așa este spre exemplu fixarea moleculelor aminei în mediu alcalin pe smithsonită pe seama legăturilor covalente. Tot după acest mecanism, pe lângă fixarea dialchiltionocarbamaților pe sulfuri de cupru, se fixează și eterii alilici ai acidului xantogenic, disulfurile, dixantogenații ș.a.

Natura legăturii de adsorbție — donor acceptor este similară cu a reactivilor anionici, în calitate de donor de electroni intervine colectorul iar ca acceptor suprafața mineralului.

Selectivitatea fixării este determinată de tăria centrilor de reacție ai moleculei colectorului și centrilor de adsorbție ai suprafeței mineralului, de densitatea electronică a atomilor colectorului etc.

IV. *Mecanismul chelatic.* Majoritatea reactivilor folosiți în flotație formează chelați, adică extrag ionii de metale din soluție sub formă de combinații complexe — chelați, iar în condițiile flotației formează asemenea combinații la suprafața mineralelor. Mecanismul chelatic se caracterizează prin aceea că, cu un centru de adsorbție la suprafața mineralului, se formează cel puțin două tipuri de legături prin acțiunea grupelor colectorului, specifice pentru săruri și combinații complexe. Acest mecanism include în sine, oarecum, două mecanisme: anionic *a* și coordinativ *b*. Fixarea colectorilor după mecanismul chelativ este specifică, deoarece necesită concordanță între cerințele stereochemice ale stării de valență a metalului și cerințele stereochemice ale colectorului.

V. *Mecanismul de fixare prin legătura de hidrogen.* Pentru colec-torii ionogeni fixarea lor pe suprafața mineralelor pe seama adsorbției, prin for-

marea legăturilor de hidrogen (legătura H), are un rol secundar. Acest tip de legătură are un rol important în adsorbția reactivilor eteropolari neionogeni (exemplu: alcoolii) pe cărbuni. Particulele de cărbune conțin la suprafață un număr mare de grupe ce conțin oxigen, ceea ce conferă posibilitatea fixării pe aceste sectoare a moleculelor alcoolilor prin formarea legăturii H și astfel se explică puternica acțiune colectoare a acestor reactivi. Tot astfel se explică acțiunea colectoare a spumanților cu grupă polară hidroxil asupra sulfurilor de metale neferoase, precum și coadsorbția alcoolilor cu colectorii, cum este spre exemplu flotația loparitei cu alcool izooctilic și acid stirofosforic.

În grupa acizilor ce formează legătura H se cuprind tiofenolii, acizii ditiofosforici.

Argumentarea capacității ionului sulf de a prelua funcția principală în formarea legăturii H s-a obținut pentru etilentiouree, tioamide, acizi tiocarbaminici, disulfuri ș.a. Pentru substanțele în compoziția cărora intră mai multe grupe donatoare și acceptoare de protoni, este greu de prezis care din varietățile legăturii H (întra ori intermoleculare) vor predomina. În această categorie de substanțe intră acizii fosforici, oxi și dioxiacizii, aminoacizii ș.a.

VI. *Mecanismul prin umectare.* Fixarea colectoarelor — uleiuri hidrocarburice apolare, pe minerale în principal cu hidrofobitate naturală (grăfit, cărbune, sulf, moliбdenită) precum și pe minerale în prealabil hidrofovizate cu reactivi eteropolari (sulfuri de cupru, plumb, oxizi de fier, titan ș.a.) se consideră ca rezultat al umectării (acoperirii) selective a suprafețelor. În fixarea hidrocarburilor pe minerale, contribuția principală o au forțele dispersionale. Mecanismul de acționare a uleiurilor apolare în procesul de flotație este foarte complicat datorită faptului că acești colectori se repartizează la interfețele solid-aer, solid-apă, aer-apă, influențând astfel multilateral rezultatele flotației.

Din ipotezele prezentate mai sus fiecare este mai reală în cazuri particulare separate și nu explică fenomenul general. Lipsa metodelor care să permită determinarea directă a compușilor superficiali formați urmare acțiunii colectorului cu mineralul, crează greutate în studiul mecanismului de acționare, ipotezele bazându-se în principal pe metodele indirecte de studiu. Se consideră că acțiunea colectorului eteropolar cu suprafața mineralului constă în principal în chemosorbția și adsorbția fizică a acestuia.

La chemosorbție pe suprafață se formează un nou compus ce s-a fixat prin legături chimice; la adsorbția fizică legătura este mai slabă și se datorează forțelor electrostatice ori acțiunii forțelor Van der Waals [6].

Mineralele ce conțin în stratul superficial numai cationi ai metalelor alcaline ori alcalinopămîntoase care cu ionul  $S^{2-}$  nu formează în apă compuși stabili insolubili, nu vor flota cu colectori de tipul xantaților, ditiofosfaților.

Colectorii de tipul  $RCOOH$  cu grupa carboxil în partea polară vor forma săpunuri cu toți cationii și pot fi colectori pentru toate mineralele ce conțin în stratul superficial cationi ai metalelor. De aceea acești colectori sînt mai puțin selectivi decît xantogenații. Ei sînt folosiți la flotația mineralelor ce conțin în rețea metale alcalinopămîntoase, calcită, fluorină, barită, scheelit ș.a. ce nu flotează cu xantogenați.

Colectorii cationici în primul rînd sînt folosiți pentru flotația mineralelor care conțin la suprafață anion de exemplu,  $SiO_3^{2-}$  (cuarț, silicați,

alumosilicați etc), formind cu aceștia compuși complecși ori formind legături cu anionul superficial.

Prima explicație a mecanismului de acționare a colectorului a fost cea chimică considerindu-se reacțiile superficiale similare reacțiilor chimice volumice.

Așa de exemplu la suprafața cerusitei decurge reacția de schimb:



unde: X este anionul de xantat iar la suprafața calcitei reacția de schimb  $\text{CaCO}_3 + 2\text{OI}^- = \text{Ca(OI)}_2 + \text{CO}_3^{2-}$  unde  $\text{OI}^-$  este anionul acidului oleic.

Determinarea termodinamică a direcției reacțiilor de suprafață cu colectorul și alți reactivi de flotație se bazează în primul rînd pe folosirea constantelor de echilibru care în „teoria solubilității” a lui A. Taggart constă în determinarea solubilității produselor reacției sau a stabilității compușilor complecși. Procedul termodinamic este util în aprecierea însușirilor unuia ori altuia dintre colectori, în raport cu diferite minerale, dar folosirea lui este îngreunată de faptul că constantele de echilibru ale compușilor superficiali nu sînt cunoscute, ele diferind de constantele compușilor volumici. Chemosorbția cu luarea în considerare a solubilității trebuie considerată absorbție de schimb, însă aceasta decurge ușor atunci cînd razele ionice ale partenerilor de reacție sînt apropiate.

După I.A. Kakowski [49] capacitatea colectorului de a se fixa la suprafața mineralului și aprecierea cantitativă a acestei capacități depinde de structura reactivului și că trebuie luate în considerare: activitatea chimică a grupei polare a reactivului; acțiunea de dispersie a grupelor apolare, dimensiunea lor; însușirile partenerului — cationul rețelei mineralului sau peliculei oxidate superficial (capacitatea de deformare a orbitelor electronilor).

Prezența chemosorbției la acțiunea colectoarelor cu mineralele este confirmată și de faptul că în majoritatea cazurilor colectorul adsorbit de pulberea minerală nu se spală cu apă și în multe cazuri nici cu solvenți organici, rămînind pe minerale cantități de colector suficiente pentru flotație.

Viteza chemosorbției crește cu creșterea temperaturii. Viteza desorbției reactivului de asemenea crește cu temperatura. Cu creșterea temperaturii crește numărul electronilor liberi și golurilor, care joacă rolul anionilor sau cationilor și pot avea rol de componenți chimici independenți ai cristalului sau suprafeței acestuia, deplasîndu-se către locul reacției. În timpul chemosorbției colectorului electronii continuă să plece ori să intre pînă cînd nu se echilibrează potențialul electrochimic al suprafeței mineralului din volum. Colectorul se va fixa prin chemosorbție în armătura interioară a stratului dublu electric și va schimba potențialul electrochimic al mineralului și potențialul zeta, putînd chiar determina schimbarea semnului sarcinii electrice a suprafeței (fig. 6.4).

În principal ionii colectoarelor ionogeni se mențin la suprafața mineralului de către centrii activi de semn contrar. Colectorul ionogen în funcție de pH-ul mediului se poate afla în soluție ca ioni, molecule, iar la concentrații ridicate și ca micle.

Moleculele colectorului de asemenea se pot adsorbi prin chemosorbție pe seama legăturilor de hidrogen ori formind combinații complexe (exemplu adsorbția moleculelor de fenoli de către suprafața molibdenitei ușor oxidate pe seama legăturii de hidrogen prin grupa hidroxil a fenolului și oxigenul

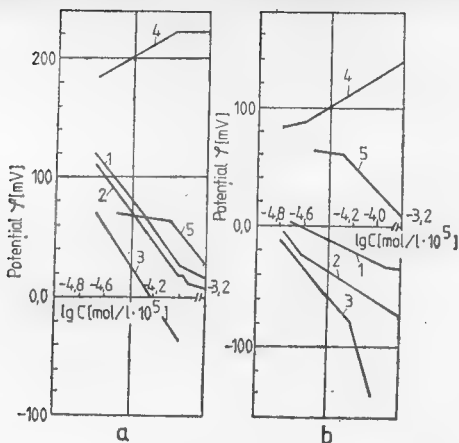


Fig. 6.4. Influența concentrației colectoarelor asupra valorii potențialului termodinamic al piritei (a) și calcopiritei (b):

1 — xantat etilic; 2 — xantat butilic; 3 — xantat n-octilic; 4 — acid n-capronic; 5 — hexilamină.

suprafeței mineralului; adsorbția aminei pe  $\text{ZnCO}_3$  și  $\text{CaCO}_3$ , prin chemosorbție pe primul mineral și adsorbție fizică pe al doilea, deoarece  $\text{Zn}^{2+}$  formează compuși complecși cu aminele, iar  $\text{Ca}^{2+}$  nu-i formează).

La adsorbția fizică dipolii moleculelor se orientează cu un pol către ionul rețelei de semn contrar. La molecule cum ar fi acizii grași, semnul dipolului se poate schimba pe seama rotirii brațului —  $\text{O}^--\text{H}^+$  cu un unghi oarecare (fig. 6.5) și ca rezultat molecula poate fi atrasă atât de centrul activ cationic cât și de cel anionic.

Este evident că la existența pe suprafața mineralului a anionilor și cationilor se pot adsorbi în același timp colectori atât anionici cât și cationici, și s-a subliniat de multe ori că dozarea comună de colectori anionici și cationici crește extracția mineralului.

Adsorbția moleculară decurge mai ușor pe minerale cu rețea moleculară și pe suprafețe cu potențial neutru. Maximum adsorbției colectoarei și maximum flotabilității corespunde punctului izoelectric al suprafeței mineralului. Uneori creșterea concentrației colectoarei în formă moleculară crește adsorbția și flotabilitatea.

Atunci când colectorul este prezent în soluție în formă moleculară și ionică,

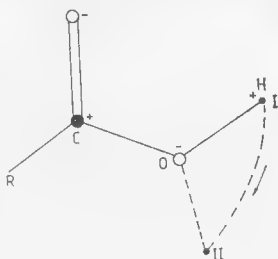
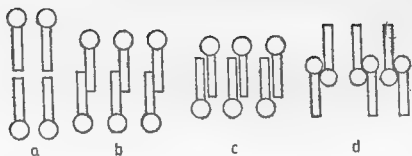


Fig. 6.5. Schema rotirii umărului —  $\text{O}^--\text{H}^+$  în molecula acidului gras și schimbarea semnului grupei polare.



pot acționa ambele forme, adică are loc adsorbția ionică și moleculară, iar adsorbția ionică o va amplifica pe cea moleculară. Ioni se vor adsorbi prin chemosorbție, moleculele se adsorb fizic, iar flotația va fi determinată în principal de partea chemosorbită. Raportul părților chemosorbite și adsorbite fizic se poate schimba sub influența anionilor anorganici.

Cînd în soluție sînt prezenți ioni sau molecule de la doi colectori, posibilitatea coadsorbției lor este determinată de structura și dimensiunile părții polare.

În figura 6.6 se prezintă modelul moleculelor a trei colectori și separat părțile lor polare.

Ionul dodecilamini și molecula dodecilsulfatului se pot coadsorbi deoarece forțele Van der Waals între părțile lor apolare acționează mai puternic decît între moleculele dodecilsulfatului și ionul dodecilamoniu al piridinei urmare mai marelui solubilități a părților apolare și mai marelui dimensiuni a părților polare ale acestora.

În funcție de structura și concentrația colectorului, structura acoperirilor prin adsorbție este diferită: la concentrații slabe pelicula este monomoleculară, la concentrații mărite de colector soluția conține nu numai ioni, molecule ci și dimeri (molecule împerechiate). Mecanismul formării dimerilor este diferit și rezultă ca urmare a cuplării moleculare a părților apolare a moleculelor (fig. 6.6, *a*, *b* și *c*) ori ca urmare a legăturilor prin dipoli sau hidrogen ale capetelor polare (fig. 6.6, *d*).

Primul strat molecular este format dintr-un grup de molecule orientate cu partea apolară către apă, iar cu partea polară sînt legate cu rețeaua mineralului (fig. 6.7).

Monostratul poate avea densitate diferită pe sectoarele suprafeței mineralului, însă atunci cînd în turbureală sînt prezenți dimerii este posibilă pe primul strat să se formeze și al doilea strat și funcție de caracterul dimerului al doilea strat poate fi hidrofob ori hidrofil. În cazul dimerilor de tipul *a*, *b* din figura 6.6, formarea celui de al doilea strat amplifică hidrofilitatea suprafeței. La dimeri de tipul *d* din figura 6.6, formarea monostratului nu reduce hidrofobitatea însă formarea unor asemenea dimeri energetic este puțin probabilă.

În practică la flotația cu acizi grași pe suprafața mineralului se formează mai multe straturi, flotația decurge intens și probabil urmare formării dimerilor și micelilor conform figurii 6.6, *a* și *d* [6, 50]. Moleculele ori ionii colectorului din primul strat sînt legați cu suprafața mineralului prin chemosorbție ori prin forțele van der Waals, însă următoarele strate vor fi legate numai prin forțele van der Waals. Stratele polipeliculare sînt legate slab și se spală ușor pînă ce rămîne monostratul.

Referitor la colectorii insolubili dintre aceștia în practică se folosesc o gamă largă de colectori eteropolari ori hidrocarburi neutre — petrol, ulei



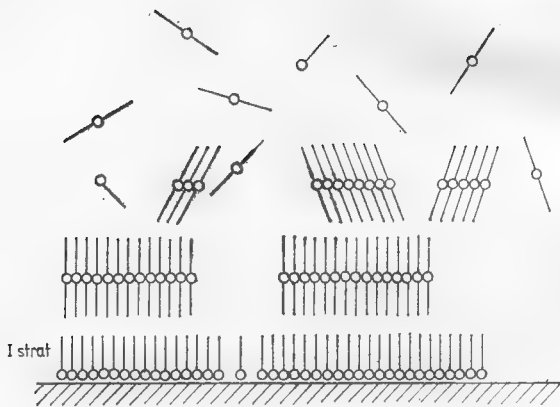


Fig. 6.7. Schema formării acoperirii multipeliculare de colector.

de transformator, păcură ș.a. În această categorie intră și produsele de oxidare a xantaților și aerofloaților (dixantogenati, ditiofosfați ș.a.).

Acești reactivi se folosesc în amestec cu alți reactivi organici — colectori, spumanti ori sub formă de emulsie.

Adsorbția moleculelor hidrocarburilor apolare are loc atât pe suprafețele natural hidrofobe cât și pe suprafețele hidrofobizate cu colector prin coadsorbția cu ioni colectorului eteropolar ori formînd al doilea strat. În practica flotației mineralelor natural nehidrofobe, hidrocarburile se folosesc împreună cu colectori eteropolari, ceea ce amplifică hidrofobizarea, crește indicatorii de separare a mineralelor, comparativ cu folosirea unei singure clase de reactivi.

Acțiunea picăturilor de hidrocarburi constă fie în alipirea picăturilor mici pe minerale, fie în aderarea mineralelor la picăturile mari, atunci cînd mineralele au dimensiuni mai mici decît picăturile. Lucrul mecanic al adesiunii în ambele cazuri este identic cu aderarea la bulele de aer cu deosebirea că în formulă în loc de  $\sigma_{apd-gaz}$  intră  $\sigma_{apd-ulei}$ :

$$A = \sigma_{a,u} (1 - \cos \Theta)$$

Deoarece  $\sigma_{a,u} < \sigma_{a,g}$ , tăria de aderare a picăturii de hidrocarbură la aceeași valoare  $\Theta$  este mai mică decît tăria de aderare a bulelor de aer.

Efectul favorabil al hidrocarburilor poate fi legat de acțiunea diferiților factori. Astfel pelicula de hidrocarbură poate crește hidrofobitatea cum se întîmplă în cazul colectoarelor ionogeni cînd are loc creșterea valorii unghiului de contact. Se consideră că are loc o scurgere a hidrocarburei (petrolului) pe perimetrul de contact particulă-bulă, urmată de formarea unei borduri pe acest perimetru. Volumul bordurii ca și grosimea peliculei de hidrocarbură dintre bulă și suprafața solidă va depinde de volumul picăturii de hidrocarbură: pelicula va fi cu atît mai subțire cu cît este mai mică picătura sau suma volumelor picăturilor. În funcție de mărimea picătu-

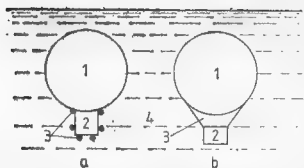


Fig. 6.8. Variantele aderării particulei la bulă în prezența hidrocarburilor: *a* — emulsie fină de ulei; *b* — picături mari de ulei;  
1 — gaz; 2 — particula minerală  
3 — ulei; 4 — apă.

rilor de ulei (concentrația acestuia) particula va adera după varianta *a* ori *b* (fig. 6.8).

Varianta *b* este mai puțin avantajoasă. Se consideră că amplificarea tăriei de fixare a bulelor în prezența hidrocarburilor are loc pe seama reducerii forței de desprindere a bulei, determinată de excesul presiunii capilare  $\Delta p$  a bulei de gaz, a reducerii pe întreaga suprafață a bulei și creșterii locale a  $\sigma$  pe sectoarele de suprafață a bulei de pe care se desprind unele particule anterior fixate [51].

Colectorii ionogeni cu solubilitate redusă la concentrații ridicate acționează similar amestecului de hidrocarburi și colectori ionogeni. Hidrocarburi în cantități apreciabile sînt prezente în colectori ionogeni ori în spumănți și excesul lor va înrăutăți selectivitatea flotației. Amestecul collectorului anionic cu hidrocarburi servește pentru reglarea structurii spumei la flotația minereurilor oxidice și șlamuite. Coadsorbtia collectorului și hidrocarburilor pe particulele de șlamuri ale mineralului necesar de flotațat favorizează flocularea lor și îmbunătățește flotația.

Coadsorbtia la suprafața bulelor de aer împiedică fixarea pe bule a șlamurilor de gangă și concentratele se obțin mai curate atunci cînd spuma este mai puțin voluminoasă și mai fragilă.

## 6.2. Colectorii sulfhidrilici

Colectorii sulfhidrilici fac parte din categoria reactivilor anionici ionogeni. În compoziția lor intră grupa sulfhidrilică SH. Colectorii sulfhidrilici sînt cei mai răspîndiți la flotația mineralelor sulfurice și a unora oxidice de metale neferoase grele. Afinitatea chimică puternică a sulfului față de metalele neferoase grele, respectiv față de produse cu solubilitate redusă formate de anionii sulfhidrilici cu cationii metalelor neferoase grele (Cu, Pb, Ni, Bi, Zn ș.a.), explică stabilitatea mare a straturilor de adsorbție a acestor colectori, precum și eficiența și selectivitatea acestora în flotație. În compoziția grupelor solidofile — ditiocarbonică la xantați și ditiiofosforică la ditiiofosfați, intră cîte doi atomi de sulf a căror legătură cu nucleul grupei solidofile (carbon ori fosfor) este mult similară. Xantogenatii (denumire tehnică — xantați) și ditiiofosfații (denumire tehnică — arofloați) acționează similar în flotația minereurilor de metale neferoase și nobile.

Înșușirile colectoare ale reactivilor ce conțin grupa tionotiol cresc în ordine: xantogenati > ditiocarbamați > tritiocarbonați.

Ordinea de flotoactivitate a tioacizilor este similară cu capacitatea lor de hidratare.

În privința mecanismului de acționare a colectoarelor sulfhidrici s-au emis două ipoteze: chimică și prin adsorbție.

După teoria chimică între cationul mineralului și anionul colectorului sulfhidric, spre exemplu xantogenatul, decurge o reacție chimică ce conduce la formarea xantogenaților de metale grele doar atunci când concentrația în soluție a anionilor de xantogenat și cationilor metalelor grele depășește concentrația determinată de produsul de solubilitate a compușilor volumici ai acestor ioni.

La început adepții teoriei chimice considerau că proprietățile compușilor superficiali (de exemplu, solubilitatea), formați pe minerale, nu diferă de compușii volumici formați prin reacția colectorului cu o sare solubilă a metalului greu.

De exemplu la suprafața cerusitei în contact cu soluția de xantat decurge reacția de schimb:  $\text{PbCO}_3 + 2\text{X}^- = \text{PbX}_2 + \text{CO}_3^{2-}$ , unde X este anionul xantogenatului.

Probabilitatea termodinamică a reacției poate fi calculată prin metoda cunoscută, pe baza unor date termodinamice caracteristice. De exemplu: în teoria solubilității a lui A. Taggart procedeul constă în determinarea solubilității produsului reacției sau stabilității compușilor complecși. De exemplu, având în vedere produsul de solubilitate a compușilor cu plumb și a xantogenatului de plumb pentru ca pe galenă să decurgă reacția cu xantogenatul, concentrația ionului de xantogenat ar trebui să îndeplinească raportul:

$$\frac{L_{\text{PbX}_2}}{L_{\text{PbS}}} = \frac{[\text{X}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{6,03 \cdot 10^{-17}}{3,4 \cdot 10^{-28}} = 1,8 \cdot 10^{11}$$

Deoarece asemenea concentrații de colector nu pot avea loc, atunci conform teoriei chimice xantogenatul etilic nu poate fi colector pentru galenă pură, dacă în turbureală nu au loc și alte reacții. Dar, din chimie este cunoscută legea deplasării echilibrului: *dacă unul din produsele reacției (sau amândoi) iese din sfera de acțiune a reacției, atunci procesul se îndreaptă către formarea unui asemenea produs*. De aceea, dacă ionii de sulf ce trec în turbureală ca rezultat al dizolvării mineralului (sau prin reacție de schimb) se vor oxida cu o viteză suficientă, atunci concentrația lor va deveni atât de redusă încât formarea xantogenatului de plumb poate avea loc la concentrații reduse de colector, respectiv raportul ioni xantogenat/ioni de sulf va fi:

$$\frac{[\text{X}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} > 1,8 \cdot 10^{11}.$$

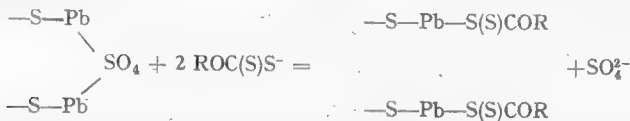
Teoria solubilității nu poate lămuri o serie întreagă de fenomene. Așa de exemplu, acidul laurilic se adsoarbe pe barită înălăturînd anionul  $\text{SO}_4^{2-}$ , cu toate că solubilitatea lauratului de bariu este mai mare decît a sulfatului de bariu. Aerofloatul hidrolizat  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SH}$  nu formează precipitate cu cationul  $\text{Cu}^+$  sau  $\text{Cu}^{2+}$  dar flotează cuprul cementat.

Pentru a explica aceste fenomene trebuie de acceptat că solubilitatea compușilor superficiali este alta decît a celor volumici, de aceea I.W. Wark a introdus noțiunea de „produs de solubilitate de adsorbție“.

După A. Taggart concentrația ionilor în stratul dublu electric este mult mai mare decît în soluție și de aceea la suprafață poate decurge reacția atunci când produsul de solubilitate nu s-a realizat în soluție.

Calculule ulterioare ale lui *R.S. Safeev* efectuate, avind în vedere însușirile electrochimice ale suprafețelor, au arătat că concentrația contraionilor în funcție de potențialul suprafeței depășește cu mult concentrația lor în soluție [6, 52].

*D.A. Svedov* a emis ipoteza formării unor compuși superficiali specifici — sulfidoxantogenați pe sulfuri, sulfidocarbonați pe carbonați etc. Înseamnă că anionul colectorului este legat de cationul rețelei astfel încât cationul, datorită valențelor remanente, este legat de rețeaua mineralului. Spre exemplu, reacția superficială pe galena slab oxidată poate fi prezentată astfel:



Conform ipotezei lui *D.A. Svedov*, pe suprafața sulfurilor ca urmare a oxidării superficiale se formează compuși sulfidooxidați, de exemplu în cazul galenei sulfidosulfat de plumb  $\text{PbS} \cdot \text{PbSO}_4$  în apă, sulfidocarbonați  $\text{PbS} \cdot \text{PbCO}_3$  în mediu cu ioni carbonat și sulfidohidrat  $\text{PbS} \cdot \text{Pb(OH)}_2$  în mediu alcalin. Solubilitatea compușilor superficiali sulfidooxidați este intermediară între solubilitatea sulfurilor pure și cea a compușilor integral oxidați.

Deoarece solubilitatea xantogenaților de plumb, cupru, zinc, fier este mai mică decât solubilitatea sulfaților, carbonaților și hidroxizilor, atunci și solubilitatea sulfidoxantogenaților acestor metale va fi mai mică decât solubilitatea compușilor sulfidooxidații respectivi.

De aceea, după formarea compușilor superficiali sulfidooxidați, ionii de xantogenat în concordanță cu ipoteza chimică trebuie să înlocuiască anionii oxidici din compusul superficial, formînd sulfidoxantogenații mai puțin solubili, ionii de xantogenatî legîndu-se cu rețeaua mineralului asemănător legăturii ce au avut-o ionii înlocuiți de ei.

O oxidare parțială a sulfurilor este necesară pentru a flota cu colectori sulfhidrici. Procesul sorbției colectorului reprezintă o reacție de suprafață între produsele de oxidare a sulfurilor și ionii xantogenatului din soluție. Viteza de formare a produsului sorbției este funcție de concentrația xantogenatului din soluție și de cantitatea produsului de oxidare. Xantatul adsorbit crește atunci cînd scade cantitatea de produs oxidat, iar cînd nu mai dispunem de produs oxidat, atunci sorbția încetează [53]. Activitatea de flotare a sulfurilor în condițiile unei oxidări parțiale crește brusc. Gradul de oxidare la care are loc maximum de adsorbție a xantogenaților diferă pentru fiecare sulfură. Pentru calcopirită este avantajoasă o oxidare de mai lungă durată decât pentru alte sulfuri.

Capacitatea de sorbție a mineralelor sulfurii, exceptînd galena, este determinată de acțiunea lor oxidantă asupra xantogenului și de capacitatea cationului rețelei cristaline a sulfurii de a forma o legătură chimică stabilă cu anionul colectorului [54]. Sorbția xantatului va fi determinată de capacitatea de oxidare a mineralelor și de tăria legăturii chimice a cationului metalului din rețeaua cristalină a mineralului cu anionul xantogenatului.

Adsorbția xantaților pe sulfuri este maximă la  $\text{pH} = 4-5$ , iar scăderea adsorbției xantaților cu creșterea alcalinității este practic liniară [54, 55]. Blenda și galena au o comportare aparte. Blenda are o capacitate de sorbție redusă față de xantogenat, iar galena nu are acțiune oxidantă asupra

xantogenatului. Acțiunea colectoarelor sulfhidrici cu mineralele sulfurice parțial oxidate este o chemosorbție de schimb.

Într-o serie de cazuri, folosind valorile pentru produsul de solubilitate volumic, se pot obține indicii asupra mersului chemosorbției. Se adsorbe ușor ionul de colector ce dă cu ionul rețelei mineralului un compus complex greu solubil sau stabil. De exemplu anionul de xantogenat sau al altui colector sulfhidric dă compuși greu solubili cu cationii de cupru și plumb și se vor adsorbi în primul rând pe mineralele de cupru sau plumb formând strate orientate.

Colectorul pe suprafață se repartizează neuniform, formând acoperiri „insulare” în pete, densitatea cărora este peste cea medie.

Tăria de fixare a colectorului pe mineral este caracterizată de lucrul mecanic necesar pentru desorbția lui, care depinde de lungimea catenei hidrocarburice pentru reactivii cu grupă polară asemănătoare.

Proprietățile colectoare și mecanismul de acționare a colectoarelor sulfhidrici cu mineralele depinde de ușurința de oxidare a colectoarelor: cu cât acesta se oxidează mai ușor cu atât sînt mai puternice proprietățile colectoare. Aerofloații ce nu se oxidează de către oxigenul din turbureală sînt colectori mai slabi decît xantogenații și ditiocarbamații și la interacțiunea cu sulfurile se fixează prin chemosorbție. Mineralele sulfuroase împreună cu soluțiile de xantogenat în prezența oxigenului formează un sistem redox, ale cărui proprietăți depind printre altele de concentrația și tipul componentelor oxidanți și reducători ai fazei lichide (de exemplu de conținutul de oxigen și xantat), de proprietățile electrice ale fazei solide (de exemplu conductibilitatea, tipul purtătorilor de sarcini, nivelul energetic Fermi). S-a demonstrat că între concentrația de electroni liberi ( $n$ ) sau de goluri ( $p$ ) a suprafeței mineralului și adsorbția xantaților există o strînsă legătură, adsorbția fiind mai mare atunci cînd concentrația golurilor ( $p$ ) a fost mai mare:  $\Gamma = f(n/p)$ . Aceasta explică rolul pozitiv al diferiților oxidanți ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  etc) care modifică potențialul redox al fazei lichide și produce o creștere a concentrației de goluri la suprafața mineralului. Cum în sulfurile naturale concentrația de electroni liberi ( $n$ ) sau de goluri ( $p$ ) variază datorită neomogenității și a defectelor de rețea, folosirea oxidanților și a reducătorilor dau posibilitatea să se dirijeze adsorbția xantaților și a altor colectori sulfhidrici [1]. Xantogenații și ditiocarbamații se adsorb pe sulfuri împreună cu oxigenul și apoi se oxidează formînd dixantogenați, dicarbamați.

Prin studiul relației flotabilității sulfurilor în funcție de raportul Cu/Fe a rezultat că prin schimbarea potențialului suprafeței mineralelor se poate regla extracția mineralelor; încetarea flotației lor are loc cînd crește potențialul oxidant dacă conținutul de cupru în mineral se reduce adică în ordinea calcozină > bornit > calcopirită > pirită.

Studiul mecanismului reacției dintre minerale și etilxantogenat a arătat că hidrofobizarea suprafeței calcozinei și bornitului este determinată de formarea prin chemosorbție a xantaților metalelor sau analogilor lor pe pirită, datorită formării dixantogenatului, iar pe calcopirită atît formării xantogenatului metalului cît și dixantogenatului [57].

În condițiile reale ale flotației întotdeauna decurge chemosorbția oxigenului pe mineral, fapt ce facilitează oxidarea catalitică a colectoarelor sulfhidrici.

Cercetări efectuate pe galenă, oxidată diferit, au arătat că pe mineral se fixează ioni de xantogenat și molecule ale dixantogenatului.

Stratul de dixantogen oferă mineralului hidrofobitate. El adsoarbe electronii suprafeței (tipul  $n$ ) galenei, parțial o reduce și pe de altă parte asigură un caracter multipelicular adsorbției colectorului [56].

Acțiunea de flotație a colectorului este determinată nu numai de cantitatea dixantogenatului adsorbit sau a sulfidoxantogenatului depus ci și de existența ionilor de xantogenat în turbureală. Ionii de xantogenat, fiind determinanți de potențial pentru sulfuri, vor concura cu ionii de hidroxil pentru a ocupa stratul superficial al mineralelor. De aceea chiar dacă s-a redus esențial acțiunea de oxidare a sulfurilor asupra xantogenatului, creșterea concentrației acestuia în stratul superficial va reduce acțiunea depre-santă a ionilor hidroxil [54].

Derivații neionogeni ai acidului xantogenic (dixantogenații, eterii alilici ai acidului xantogenic ș.a.) în general se consideră că se fixează datorită adsorbției fizice. Cercetări întreprinse de I.A. Kakovschi indică însă și posibilitatea acțiunii chimice a dixantogenatului (în general a disulfurilor organice) cu suprafața sulfurilor și a metalelor.

Noi date rezultate urmare cercetărilor acțiunii derivaților acidului xantogenic [60] permit să se presupună că dixantogenatul chemosorbit care nu s-a transformat în xantogenat (adică aflat la suprafață ca dixantogenat) acționează cu suprafața similar derivaților acidului xantogenic, respectiv urmare disocierii reactivului pe legăturile de polarizare ale mineralului urmată de formarea xantogenatului metalului la suprafața mineralului, mecanism ce asigură acestor reactivi o mai mare selectivitate combinată cu o putere de colectare ridicată, similară cu a xantaților.

Flotația cu xantogenați frecvent constituie operație premergătoare filtrării.

S-a cercetat influența tipului xantogenatului, a concentrației lui asupra rezultatelor filtrării precum și condițiile reducerii acțiunii dăunătoare a unor xantogenați asupra filtrării (fig. 6.9).

În prezența xantogenaților, timpul de filtrare a unui volum constant pe măsura creșterii concentrației la început scade, trece peste minim și apoi crește. Viteza de filtrare are valoare mai mare în cazul xantogenatului etilic. Deoarece moleculele xantogenatului se deosebesc după lungime (suprafața totală a particulelor din suspensie s-a păstrat identică în toate ex-

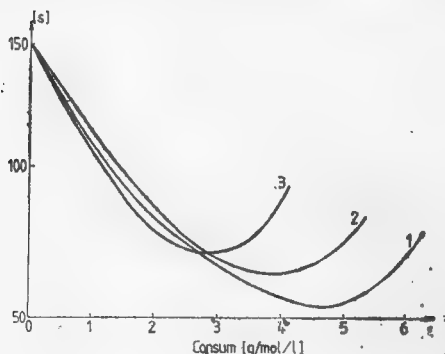


Fig. 6.9. Dependența timpului de filtrare de consumul și lungimea catenei xantogenatului etilic (1), butilic (2) și octilic (3).

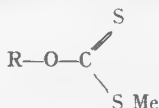
periențele), alura curbilor din figura 6.9 se poate explica numai prin reducerea „secțiunii libere” a canalelor, care este cu atât mai pronunțată, cu cât este mai lungă molecula.

Prin urmare, pentru intensificarea procesului de filtrare este necesară folosirea hidrofobizanților cu legătura hidrocarburică de lungime redusă și la un asemenea consum care să nu ducă la acoperiri polimoleculare ale suprafeței canalelor capilare. Lungimea legăturii hidrocarburice trebuie să fie cu atât mai scurtă, cu cât este mai mică dimensiunea particulelor din suspensia monodispersă.

La filtrarea suspensiilor polidisperse se alege aceea dimensiune a canalelor capilare care la mișcarea haotică a particulelor de diferite dimensiuni, să fie mai mică decât raza celor mai mici particule. Pentru asigurarea vitezei maxime de filtrare și în acest caz trebuie aleși hidrofobizanți cu cea mai redusă lungime a legăturii hidrocarburice [61].

Colectorii sulfhidrici nu au activitate la interfața lichid-gaz datorită dimensiunii relativ reduse a grupei apolare, insuficientă pentru a asigura moleculei hidrofobitatea necesară adsorbției acesteia la interfața lichid-gaz.

a. **Xantogenații** colectori tipici sulfhidrici sînt sărurile alcaline a 0-esterilor acidului ditiocarbonic, avînd formula generală



Se obțin după reacțiile:



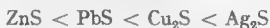
Spre deosebire de acidul alchilditiocarbonic (acidul xantogenic), sărurile acestuia cu metalele alcaline sînt stabile, se dizolvă bine în apă și posedă bune însușiri colectoare față de sulfurile metalelor neferoase grele și metalele native.

Solubilitatea xantogenaților depinde de lungimea catenei hidrocarburice și de proprietățile metalului. Xantogenații metalelor alcaline sînt mai solubili decât ai metalelor alcalino-pămîntoase, iar xantogenații metalelor neferoase grele posedă o foarte redusă solubilitate ce descrește în ordinea:



unde X este ionul de xantogenat  $\text{ROC}(\text{S})\text{S}^-$ .

Flotabilitatea sulfurilor și metalelor native cu xantogenați depinde de solubilitatea xantogenaților metalelor respective: vor flota mai bine acele sulfuri cu metalele cărora ionul de xantogenat formează săruri mai puțin solubile. De aceea, ordinea de flotabilitate a sulfurilor cu xantogenați este inversă în comparație cu ordinea solubilității xantogenaților metalelor și flotabilitatea lor va crește în ordinea:



Influența lungimii și structurii catenei apolare asupra unghiului de contact în condițiile formării pe mineral a unui strat saturat de xantogenat

Denumirea xantogenatului	Formula radicalului	Structura catenei apolare	Unghiul de contact $\theta^\circ$	Indicele de flotabilitate $F = 72,8 (1 - \cos\theta)$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	Creșterea $F$ la un atom de carbon în catenă
Fără colector	—	—	0	0	—
Metilic	CH <sub>3</sub>	liniară	50	26,0	26,0
Etilic	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	liniară	60	36,4	10,4
Propilic	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	liniară	68	45,5	9,1
Butilic	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	liniară	74	52,6	7,1
Izobutilic	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	ramificată	78	57,6	—
Izoamilic	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	ramificată	86	67,6	10
Crezilic	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ciclică	72	50,3	—
Ciclohexilic	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	ciclică	75	54,0	3,7

Pe măsura creșterii lungimii catenei apolare, scade solubilitatea xantogenaților, iar activitatea de flotație și acțiune hidrofobizantă crește în cazul aceleiași valori a stratului de adsorbție.

Aceasta se ilustrează prin tabelul 6.2 de unde rezultă influența lungimii și structurii catenei apolare asupra valorii unghiului de contact în condițiile formării unui strat saturat de adsorbție de xantogenat pe mineral.

Deoarece sulfurile pure sînt hidrofile, iar sărurile metalelor alcaline ale acidului ditiocarbonic (RO—C(S)SMe) nu sînt colectori, din tabelul 7.2 rezultă că prima grupă CH<sub>3</sub> crește indicele de flotabilitate cu 26 erg/cm<sup>2</sup>, iar fiecare din următoarele grupe CH<sub>2</sub> crește cu 10,4; 9,1 și 7,1 erg/cm<sup>2</sup>, adică creșterea flotabilității pentru un atom de carbon în catenă scade pe măsura creșterii numărului atomilor de carbon.

Ciclizarea catenei ascade acțiunea hidrofobizantă, iar ramificarea catenei crește capacitatea colectoare a reactivului. Selectivitatea xantogenaților scade cu creșterea lungimii catenei. Cea mai bună selectivitate o au xantogenații etilic și propilic. Din practica flotației rezultă că dacă crește consumul de colector cu greutate moleculară redusă se poate obține aceleași rezultate cu cele obținute în cazul xantaților superiori la consumuri mai mici.

S-a calculat că pentru a obține aceeași extracție de galenă, reducerea consumului (în g·mol/t) prin trecerea de la xantogenat inferior la xantogenat cu greutate moleculară mare este în următorul raport: de la metilic la etilic — 7,2 ori, de la etilic la propilic 2,2 ori, de la propilic la butilic 1,7 ori, de la butilic la amilic 1,6 ori.

Folosirea a doi colectori de același tip (de exemplu doi xantogenați ce se deosebesc după lungimea catenei sau prin ramificarea ei), în comparație cu folosirea individuală a fiecărui xantogenat în aceleași condiții, permite în multe cazuri să crească extracția, să se reducă consumul și să crească viteza de flotare. Această combinație este valabilă numai pentru xantogenații a căror lanț alchilic au pînă la patru atomi de carbon [58].



Xantogenații a căror grupă apolară conține o dublă legătură, au capacitate de colectare mai redusă decât xantogenații cu catena saturată.

Xantogenații obișnuiți din alcoolii aromatici (de exemplu, benzilic —  $C_6H_5CH_2OC(S)SK$ ) au activitate colectoare mai redusă.

Dintre xantogenați cei mai folosiți sînt cei de potasiu, ca fiind mai stabili la păstrare.

În practică se folosesc xantogenații butilic, etilic, amilic, izoamili, izopropilic, hexilic. În ultimul timp xantogenați sintetizați din alcoolii superiori  $C_6-C_8$  și  $C_7-C_9$  s-au folosit cu rezultate foarte bune la flotația aurului din minereuri sulfurice, asigurînd extracții cu 5—10% absolute mai mari comparativ cu xantogenații etilic, propilic, izopropilic, izoamilic.

Xantații, sînt colectorii cei mai răspîndiți la flotarea mineralelor sulfurice, metalelor nobile, cuprului nativ, mineralelor oxidate de plumb, cupru, zinc (frecvent după sulfurizare). Ei flotează mai slab pirotina și blenda, dar cu o prealabilă activare a acestora cu ioni de plumb, cupru, flotarea decurge foarte efectiv.

Xantogenații nu au acțiune colectoare față de oxizi, silicați, aluminosilicați și minerale ale metalelor alcaline-pămîntoase, fapt ce permite folosirea lor la separarea prin flotație a sulfurilor de mineralele sterile însoțitoare.

Xantogenații se folosesc de obicei în tulbureli cu  $pH = 7-12$ . În mediu acid și puternic bazic, xantogenații se descompun. Viteza de descompunere în mediu acid depinde de lungimea catenei apolare a xantogenatului.

Soluțiile apoase ale xantogenaților, imediat după pregătire, au reacție neutră și apoi devin alcaline ca urmare a descompunerii hidrolitice.

Descompunerea hidrolitică a xantogenatului este de nedorit deoarece produsele obținute ( $ROH$ ,  $CS_2$ ) nu posedă proprietăți colectoare.

Viteza de hidroliză și viteza descompunerii este mai mare în mediu acid. De aceea este de dorit ca flotația să decurgă în mediu alcalin. În mediu slab acid este recomandabil ca dozarea colectorului să se facă în porții. În tulbureli foarte acide, xantogenații nu sînt efectivi. Pe măsura creșterii temperaturii soluțiilor și a scăderii concentrației, viteza de hidroliză a xantatului crește.

Pentru teoria și practica flotației sînt importante cunoștințele referitoare la cinetica descompunerii hidrolitice a  $R-O-C(S)SMe$ , deoarece acțiunea colectoare a xantogenaților depinde de concentrația lor. Studiind stabilitatea cinetică a soluțiilor de xantogenat butilic și considerînd că acțiune colectoare asupra sulfurilor metalelor grele au nu numai xantogenații metalelor alcaline ci și acidul xantogenic, s-a determinat gradul de stabilitate ( $\alpha$ ) al soluțiilor apoase  $ROCSSH$ , după relația:

$$\alpha = \frac{C_{ROCSSH} + C_{ROCSSH}}{C_{o ROCSSH}}$$

și a rezultat influența timpului de păstrare și a concentrației inițiale a xantogenatului butilic asupra gradului de stabilitate a soluțiilor sale apoase (fig. 6.10).

Din figura 6.10 rezultă că  $\alpha$  a aceleași soluții scade cu timpul. Caracterul schimbării gradului de stabilitate a soluției, cu timpul, este același la orice concentrație inițială de  $ROCSSH$ .

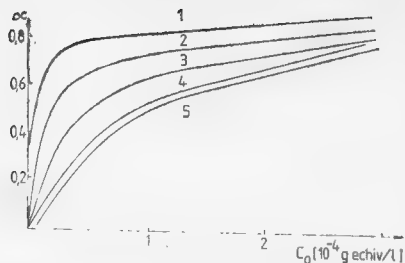


Fig. 6.10. Gradul de stabilitate a soluțiilor apoase de xantogenat butilic în funcție de concentrație și timp de păstrare, ore: 24(1), 48(2), 96(3), 192(4), 264(5).

S-a stabilit că independent de timpul de păstrare a soluțiilor relația  $\alpha$  în funcție de  $C_{0\text{ROCSSH}}$  se aproximează prin ecuația:

$$\alpha = \frac{a C_{0\text{ROCSSH}}}{b + C_{0\text{ROCSSH}}}$$

în care  $a$  și  $b$  sînt constante dependente de timpul de păstrare.

Se consideră că relațiile stabilite pentru xantogenatul butilic pot fi extrapolate pentru xantogenatii cu alte lungimi ale radicalului hidrocarburic [59].

Xantogenatii se pot oxida formind dixantogenatii, după reacția:



Oxidarea xantogenatilor metalelor alcaline de către oxigenul din apă este un proces termodinamic spontan. După datele din tabelul 6.3 rezultă că dixantogenatul este un produs intermediar de oxidare, în soluția de xantogenat butilic de potasiu are loc oxidarea  $(\text{ROCSSH})_2$  pînă la  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ .

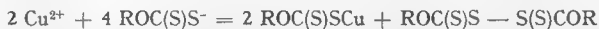
Acțiunea colectoare a soluției de colector sulfhidric va fi determinată de conținutul de  $\text{ROCSSH}$ ,  $\text{ROCSSH}$  și  $(\text{ROCSSH})_2$ , conținutul de dixantogenat în soluția de xantogenat butilic de potasiu este foarte redus, iar concentrația de acid xantogenic în orice moment depășește concentrația de  $(\text{ROCSSH})_2$ .

Tabelul 6.3

Influența timpului de păstrare și a  $\text{pH}$ -ului soluției asupra stabilității cinetice a xantogenatului butilic de potasiu

$\text{pH}$	Timpul de păstrare a soluției [h]	Concentrația [g-equiv/l]		
		$(C_{\text{ROCSSH}} + C_{\text{ROCSSH}}) \cdot 10^5$	$C_{(\text{ROCSSH})_2} \cdot 10^5$	$C_{\text{ROCSSH}_{\text{oxid}}} \cdot 10^5$
5,6	24	3,09	0,053	0,212
	48	1,66	0,082	0,329
	72	1,06	0,080	0,319
	120	0,49	0,073	0,292
	240	0,08	0,057	0,228
5,8	24	3,56	0,061	0,244
	48	2,38	0,096	0,385
	72	1,61	0,093	0,372
	120	0,90	0,088	0,350
	240	0,30	0,084	0,335
6,0	24	4,33	0,042	0,170
	48	3,33	0,070	0,281
	72	2,83	0,081	0,324
	120	2,06	0,080	0,319
	240	0,83	0,076	0,303

Dixantogenații se mai formează și sub acțiunea ionilor de cupru. În acest caz se formează xantogenatul de cupru monovalent și emulsie de dixantogen:



Dixantogenații au acțiune colectoare mai redusă decât xantogenații și au acțiune colectoare bună asupra cuprului cementat.

Stabilitatea xantogenatului la păstrare depinde de puritatea lui; cu cât este mai pur cu atât se păstrează mai bine. Firmele Cyanamid și Dow Chemical din SUA livrează xantații sub formă de pelete, granule, cu scopul creșterii stabilității.

Xantogenații amilic se produc ca săruri de potasiu, iar xantogenații altor alcooli se produc ca săruri de sodiu, aceasta cu scopul de a reduce costurile.

În țara noastră se produc xantat etilic, izobutilic. În SUA — firma Cyanamid produce xantații: 301 — xantat secundar butilic de sodiu; 302, 325 — xantat etilic; 317 — xantat izobutilic de sodiu; 343 — xantat izopropilic de sodiu; 350 — xantat amilic de potasiu. Firma Dow Chemical produce xantații: Z3 — etilic de potasiu; Z4 — etilic de sodiu; Z5 — secundar amilic de potasiu; Z6 — amilic de potasiu; Z9 — izopropilic de potasiu; Z10 — hexilic de potasiu; Z11 — izopropilic de sodiu; Z12 — secundar butilic de sodiu; Z14 — izobutilic de sodiu.

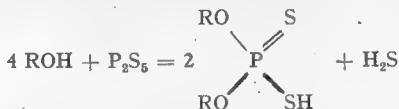
În URSS se produc xantați de potasiu etilic, butilic, amilic, izoamilic și izopropilic, cu activitate 76—87%, umiditate 5—19%, conținut KOH liber maxim 0,1—0,2%.

**b. Derivații acidului ditiofosforic.** Ditiofosfații sau aerofloații sint acizi diaril sau dialchilditiofosforici, sau sărurile lor alcaline ori de amoniu.

Deosebirea față de xantogenați constă în faptul că au doi radicali apolari independent legați de atomul central (fosfor), datorită valenței mai superioare a fosforului (cinci), comparativ cu carbonul (patru). Tiofosfații ca produși de reacție a pentasulfurii de fosfor cu fenolii, alcoolii, tioalcoolii, mercaptani, amine, reprezintă o gamă largă de reactivi.

În practică se folosesc ditiofosfații fie sub forma acizilor liberi (radicali arilici), fie sub forma sărurilor de sodiu, potasiu, amoniu, ale acizilor ditiofosforici (de obicei cu radicalii alchilici).

Procedee obișnuit de obținere — reacția fenolului sau alcoolului cu pentasulfura de fosfor, decurge după reacția:



Prezența în aerofloați a doi radicali apolari facilitează creșterea rapidă a activității de flotație pe măsura alungirii radicalului, mai mult decât în cazul xantogenaților.

De exemplu, ditiofosfații aromați după activitatea de flotare echivalează cu xantogenatul etilic, pe cînd ditiofosfatul izoamilic nu este mai prejos decât xantogenatul butilic.

Pe măsura alungirii catenei scade produsul de solubilitate al sării (aproximativ de 4—4,2 ori la un radical  $\text{CH}_2$  în cazul metalelor monovalente).

Ramificarea catenei alchilice (izostructură) de obicei conduce la creșterea solubilității.

Sub acțiunea apei ditiofosfații se descompun.

Acest proces în mediu slab acid decurge atât de încet încât nu influențează rezultatele flotației.

Prezența apei însoțită de temperatură ridicată conduce la descompunerea hidrolitică, însoțită de degajarea hidrogenului sulfurat. Impurificarea cu var, ciment, conduce la neutralizarea acidului diarilditiofosforic, însoțită de degajarea căldurii și de intensă descompunere. Impurități de pentasulfură de fosfor, acționind cu apa, de asemenea degajează hidrogen sulfurat. Aerofloații neutralizați cu amoniac posedă cea mai ridicată stabilitate la păstrare și au o bună solubilizare în apă.

În tehnica neutralizării cu amoniac a aerofloaților s-au asimilat procedee cu randamente superioare, în care sinteza acidului ditiofosforic are loc în mediu de petrol lampant, după care în amestecul de reacție se barbotează amoniac gazos pînă la neutralizare [62; 63, 46].

La fabricația sărurilor de amoniu ale esterilor acidului ditiofosforic în scopul reducerii numărului de faze ale procesului tehnologic și al creșterii stabilității în timp a produsului, s-a elaborat un procedeu la care acidul ditiofosforic format se diluează cu un produs secundar rezultat în industria cauciucului după care se neutralizează cu amoniac și se obține produsul finit sub formă de pastă semifluidă și cristale [73].

Cu ionii metalelor grele acizii ditiofosforici formează precipitate greu solubile de Pb, Hg, Ag, Bi, Cu, Cd, Pd, Pt, Ir, Rh, Sn, Sb, As [40].

În țara noastră se produce fozocrezol (aerofloatul crezilic) cu cca 25% pentasulfură de fosfor și aerofloați alcoolici. Privind fabricația de aerofloați alcoolici în prezent în țara noastră se produc aerofloații RC-24 (etilic + izobutilic), RC-33i (izopropilic) și RC-44i (diizobutilic), care au acțiune specifică la flotația mineralelor de cupru, zinc și se pot utiliza atât la flotația primară în amestec cu colectorii pe bază de xantați, dar mai ales la flotația de separare, cînd se obțin concentrate individuale de calitate îmbunătățită.

În URSS s-au produs aerofloați lichizi — crezilic și xilenolic, care s-au folosit cu succes la prepararea minereurilor polimetalice și a minereurilor de cupru oxidate, însă în prezent producția a fost sistată din considerente de puritate a mediului înconjurător. Acești reactivi fenolici se mai folosesc în alte țări.

Dintre aerofloații alcoolici mult timp în URSS s-a produs numai aerofloatul butilic SK (sub formă de pulbere) — însă în prezent toți aerofloații alcoolici se produc în stare lichidă, ei au calitatea bună și corespund cerințelor sanitare (lipsa degajării de mirosuri iritante și a degajărilor de hidrogen sulfurat). Aerofloații etilic și izopropilic au o fluiditate ridicată (tabelul 6.4).

Dacă produsele chimic pure dibutilditiofosfat de potasiu ori sodiu sînt lichide cu curgere bună într-un spectru larg de concentrație, produsul tehnic aerofloat normal butilic de sodiu posedă o viscozitate anormală care probabil se datorează impurităților rezultate în procesul de fabricație, motiv pentru care este de dorit realizarea aerofloatului normal butilic de potasiu ce este un lichid cu fluiditate bună.

În SUA și alte țări se produc următorii aerofloați:

- aerofloat 15 — aerofloat crezilic cu 15% pentasulfură de fosfor;
- aerofloat 25 — aerofloat crezilic cu 25% pentasulfură de fosfor;

Proprietățile fizice ale aerofloațiilor de sodiu lichizi (URSS)

Tipul aeroflotului	Concentrația [%]	Densitatea la 20°C [g/cm³]	Timpul de curgere*) [s]	Viscozitatea	
				Grade Engler	cP la 20°C
Etilic	71,4	1,1785	37	1,40	6,8
Izopropilic	46,2	1,1702	32	1,11	3,4
Izobutilic	50,8	1,1285	80	3,03	22,6
N-butilic	62,6	1,1823	360	13,64	110,8

\*) Timpul de curgere este dat pentru 200 ml de substanță (pentru apă timpul de curgere în viscosimetrul folosit a fost de 26,4 s).

*Notă.* Toți aerofloții sînt substanțe lichide de culoare închisă și cu viscozitate diferită.

aerofloat 31 — aerofloat 25 + 6% tiocarbanilidă;  
aerofloat 33 — compoziție necunoscută;  
aerofloat 135 — compoziție necunoscută;  
aerofloat 194 — compoziție necunoscută;  
aerofloat 208 — amestec 1 : 1 dietil și dibutilditiofosfat de sodiu;  
aerofloat 211 — diizopropilditiofosfat de sodiu;  
aerofloat 226 — dibutilditiofosfat de amoniu;  
aerofloat 238 — secundar dibutilditiofosfat de sodiu;  
aerofloat 242 — aerofloat crezilic neutralizat cu amoniac;  
aerofloat 243 — similar cu aerofloat 211;  
aerofloat 249 — diamilditiofosfat de sodiu;  
speld 1333 — analog cu aerofloat 31;  
speld 3456 — compoziție necunoscută;  
focozrezol 13 — analog cu aerofloat 25.

Ditiofosfații sînt mai puțin răspîndiți în practică decît xantogenații, însă prezintă importanță. Fiind colectori mai slabi, în combinație cu xantogenații permit obținerea unor bune rezultate, crescînd eficacitatea xantogenaților.

Aerofloații lichizi sînt numiți acizi diaril(dialchil)-ditiofosforici. Sărurile metalelor alcaline cu acizi dialchilici sînt numite aerofloați solizi.

Dintre aerofloații lichizi se folosesc aerofloații crezilic și xilenolic.

**Ditiofosfații crezilici** se obțin ca urmare a reacției crezolului cu pentasulfura de fosfor.

În funcție de compoziție, după conținutul procentual al pentasulfurii de fosfor în masa de reacție, deosebim Aerofloat 14, 25; Aerofloatul 31 care conține 25% pentasulfură de fosfor și 6% tiocarbanilidă. Proporția după conținut a celor trei izomeri ai crezolului (meta, orto, para) determină activitatea colectoare a aerofloatului. Cel mai activ este metacrezolul, apoi paracrezolul, iar aerofloatul ortocrezilic are activitatea cea mai redusă, de aceea conținutul ortocrezolului în crezol tehnic, destinat fabricării aerofloatului, trebuie să fie cît mai redus.

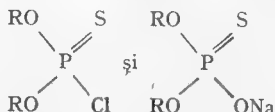
**Aerofloații hidrolizați.** Se obțin prin hidroliza acizilor diarilditiofosforici cu cantități reduse de apă și încălzire moderată.

Produsele de hidroliză a acizilor diarilditiofosforici, aerofloatul crezilic hidrolizat sau aerofloatul xilenolic hidrolizat, nu sînt neutralizate sau

se neutralizează cu amoniac la fel ca în cazul așa-numiților aerofloați amoniacali.

Pentru neutralizarea acizilor dialchilditiofosforici este preferabil să se folosească sodă caustică la fel cum se face pentru aerofloat butilic. Aerofloatii hidrolizați, în special cei alcoolici cu conținut ridicat de dialchilmonotiofosfați,  $(RO)_2PSO_3Na$ , sint colectori buni pentru cupru cementat, sulfuri fine, fiind mai selectivi decât aerofloatii inițiali.

În SUA la flotarea minereurilor de cupru și de cupru-molibden se folosesc cloranhidridele acizilor monotiofosforici și acizi dialchilmonotiofosforici



**Dialchilmonotiofosfații** posedă activitate maximă de flotație la 15% substanță activă.

În URSS dintre aerofloatii hidrolizați la flotarea cementului de cupru se folosesc dialchilmonotiofosfați:

dietilmonotiofosfat de sodiu	— $(C_2H_5O)_2P(S)ONa$
dietilmonofosfat de amoniu	— $(C_2H_5O)_2P(S)ONH_4$
dibutilmonotiofosfat de amoniu	— $(C_4H_9O)_2P(S)ONH_4$ și
cloranhidrida acidului metileiltiofosforic	— $CH_3OC_2H_5OP(S)Cl$ .

Acești reactivi au un efect colector mai puternic asupra cuprului cementat decât aerofloatii crezilic și xilenolic, în special cînd turbureala conține ioni de cupru și clor, fapt explicat prin aceea că monotiofosfații nu formează reziduuri insolubile cu ionii de cupru în concentrațiile prezente în turbureală.

Dialchilmonotiofosfații au efect colector și asupra sulfurilor, în special pentru particule fine. Particulele mai mari se flotează greu cu monotiofosfați, dar particulele fine se flotează aproape la fel ca și cu ditiofosfați. Monotiofosfații sint foarte selectivi, au un efect colector puternic față de blenda activată și asupra mineralelor de cupru și nu flotează pirita.

Cloranhidrele acizilor monotiofosforici sint colectori mai slabi.

**Dialchilditiofosfați.** Se obțin din reacția pentasulfurii de fosfor cu alcoolii urmată de neutralizarea cu sodă sau bicarbonat de amoniu a acidului ditiofosforic liber. Se obțin ca săruri de potasiu, sodiu sau amoniu ale acizilor dialchilditiofosforici pe baza alcoolilor etilic, izopropilic, butilic, izobutilic și izoamilic.

Se folosesc pentru flotația minereurilor de cupru, zinc și metale nobile. Consumul lor nu depășește 100—125 g/t.

Pe lângă alcoolii inferiori, pentru sinteză se utilizează și alcoolii superiori (octilic, nonilic, decilic, sau amestec  $C_8-C_{10}$ ). Se folosesc dialchilditiofosfați din acești alcoolii la activitate de 50—80%.

Își găsesc întrebuințarea la flotarea minereurilor de zinc, cupru în special atunci cînd trebuie de separat pirita de mineralele de cupru și zinc. Se mai folosesc la flotarea minereurilor auro-argentifere, uneori în amestec cu alți reactivi cum ar fi cu tiocarbonilida ori xantat la flotarea minereurilor plumboase.

În prepararea minereurilor de Cu—Ni, la flotația pentru cupru este indicată folosirea aerofloatului butilic împreună cu spumant metilizobu-

tilcarbinol. La minereurile de Cu—Mo aerofloații alcoolici sînt selectivi față de molibdenită și mineralele de cupru. Extracție mai mare de cupru se obține cu aerofloați izobutilic și izopropilic. Aerofloatul izopropilic extrage mai puțin pirită decît aerofloații butilic și izobutilic. Aerofloații alcoolici se folosesc și la prepararea minereurilor de Pb—Zn și Cu—Zn. S-au dovedit eficienți aerofloații din alcooli superiori la flotația formelor oxidate de galenă.

Înșușirile spumante ale aerofloaților se manifestă direct în funcție de minereuri. La prepararea minereurilor concrescute de Cu—Ni aerofloații se dozează ca spumânți, la minereurile filoniene cu Cu—Ni s-a dovedit optimă folosirea lor în amestec cu spumânți alcoolici. La minereurile Cu—Mo uneori se constată exces de spumare ce îngreunează îngroșarea și separarea concentrațului colectiv.

După capacitatea de spumare, stratul cel mai mare de spumă îl formează aerofloatul izobutilic și cel mai mic aerofloatul izopropilic. După viteza de formare a spumei, aerofloații se ordonează astfel: butilic > izobutilic > izopropilic.

Aerofloatul butilic crează stratul cel mai mare de spumă la  $pH \sim 8$  și apoi la  $pH$  ridicat, cel izobutilic la  $pH$  ridicat, iar la aerofloatul izopropilic capacitatea de spumare variază puțin în limitele  $pH$  de la 8 la 10. Spumarea în cazul folosirii aerofloaților se reglează prin alegerea tipului și consumului aerofloatului, a alegerii  $pH$ -ului optim și uneori folosind spumânți [64].

Firmele și uzinele din SUA, RF Germania, Japonia, URSS și din alte țări produc aerofloații într-un asortiment larg, de regulă în soluții concentrate apoase, ce în comparație cu produsele cristaline se obțin la costuri mai reduse și simplifică folosirea în uzinele de preparare. În străinătate producătorul principal al aerofloaților este firma Cyanamid Co.

Aerofloații alcoolici produși de firma Cyabamid (SUA) au caracteristica prezentată în tabelul 6.5.

Tabelul 6.5

Caracteristica aerofloaților alcoolici produși de firma Cyanamid Co (SUA)

Indicator	Tipul aerofloatului						
	Etilic de sodiu	208 amestec etilic cu izobutilic	211 izopropilic de sodiu	238 secundar butilic de sodiu	240 metilamilic de sodiu	3477 izobutilic de sodiu*)	3501 izoamilic de sodiu
Densitatea la 30°C	1,20	1,15	1,15	1,12	1,05	1,12	1,08
Viscozitate [cP] la 0°C	26	25	31	45	26	41	38
la 30°C	6	7	8	12	7	11	10
Începutul cristalizării [°C]	-4	-12	-10	-12	6	2	4
Capacitatea de curgere [°C]	-9	-15	-10	-13	—	-13	-4
Trecere în stare solidă [°C]	-13	-29	-20	-26	-4	-25	-9

\*) Firma Minerek (SUA) produce ditiofosfat analog Minerek 2074 și 2044.

*Notă.* Aerofloații sînt lichide incolore ori gălbui;  $pH$  de la 11,5 la 13,3.

După datele firmei Cyanamid Co aerofloatul etilic este foarte selectiv pentru separarea blendei de pirită și alte sulfuri precum și la flotația mineralelor de cupru. Aerofloatul 208 este mai mult folosit la separarea mineralelor de Au, Ag, Cu, de sulfurile de zinc fiind foarte eficient și atunci când este un conținut ridicat de forme metalice de Cu, Au, Ag în stare liberă. Se folosește în amestec cu aerofloatul secundar butilic. Dacă aurul este parțial liber și parțial asociat cu pirită ori alte sulfuri, atunci aerofloatul 208 se folosește împreună cu aerofloatul crezilic (Aero 25).

Aerofloatul izopropilic 211 se folosește în circuitele de zinc pentru separarea sfaleritei și marmatitei de pirită, fiind eficient pentru șlamurile de sfalerită.

Aerofloatii 238 și 249 similar altora sînt colectori eficienți pentru Au, Ag, minereuri de Cu și Zn.

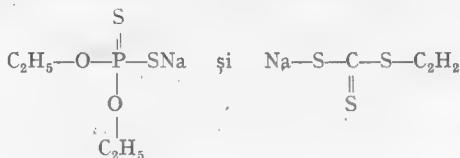
Aerofloatul 3477 favorizează creșterea extracției de Cu, Ag, Zn, la separarea de sulfurile de Ni, As, Fe activate cu ioni de cupru. Este recomandat pentru îmbunătățirea extracției metalelor prețioase Pt, Au, Ag.

Reactivul 3501 este similar cu 3477 dar mai puternic colector decît aceasta însă comparativ cu xantogenații este mai selectiv față de pirită la flotația cuprului și zincului.

Din cele prezentate rezultă că aerofloatii alcoolici sînt colectori-spu-manți specifici la flotația diferitelor tipuri de minereuri, dar însușirile lor deocamdată nu sînt suficient folosite și folosirea lor la prepararea minereu-rilor de metale neferoase poate conduce la creșterea indicatorilor tehnologici inclusiv la creșterea extracției metalelor prețioase.

Selectivitatea ridicată a aerofloatilor se manifestă în principal în cazul minereurilor ce conțin importante cantități de pirită, la care s-a demonstrat experimental că aerofloatii nu se pot fixa chimic pe pirită, deoarece în me-diul alcalin nu formează cu ionii de fier compuși suficient de stabili [65].

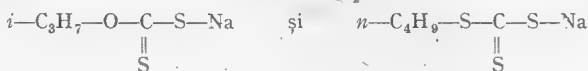
Pentru minereuri sulfurice de cupru—molibden s-a propus folosirea dietilditiofosfatului în amestec cu etiltritiocarbonat



precum și amestec S alil S *n* butiltritiocarbonat și N, N dimetil S benzil-ditioicarbamat



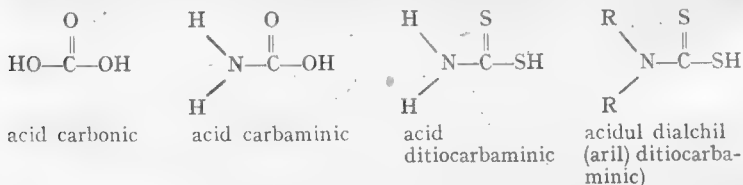
Pentru flotarea minereurilor de plumb—zinc s-a propus amestecul de colectori: săruri de sodiu ale xantatului izopropilic și *n*-butiltritiocar-bonat





Raportul de greutate al amestecurilor menționate variază de la 9 : 1 la 1 : 9 optimum fiind raportul 40 : 60 la 60 : 4. Folosirea amestecului conduce la rezultate mai bune decât în cazul unui singur collector [66].

c. **Derivații acidului ditiocarbaminic.** Prin înlocuirea grupei hidroxil cu grupa amină în acidul carbonic, teoretic se obține acidul carbaminic, apoi înlocuind doi atomi de oxigen cu sulf și doi atomi de hidrogen cu un radical apolar se obține acidul dialchilditiocarbaminic:



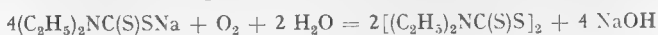
Acest acid este instabil, însă din el se pot obține săruri și esteri care sînt mai stabile.

**Ditiocarbamații** practic se obțin prin acțiunea aminelor secundare cu sulfura de carbon urmată de neutralizarea acidului dialchil sau diarilditiocarbaminic cu hidroxid de sodiu.

Ditiocarbamații și derivații lor sînt colectori neionogenici eficace pentru sulfuri, asemănători xantogenaților. În unele cazuri, de exemplu sulfurile fin concrescute sau pentru minereurile parțial oxidate, ditiocarbamații au acțiune colectoare superioară. Se folosesc mai rar deoarece sînt mai scumpi decât xantogenații. Arilditiocarbamații nu sînt buni colectori. În funcție de aminele folosite, primară sau secundară, se obțin mono sau dialchilditiocarbamați.

Mono sau dialchilditiocarbamații folosiți drept colectori se dizolvă ușor, solubilitatea scăzînd pe măsura creșterii lanțului apolar. Stabilitatea scade pe măsura scăderii pH-ului. Sînt stabile sărurile de sodiu și amoniu.

Ditiocarbamații se oxidează ușor cu oxigenul dizolvat în turbureală, formînd dicarbamida după reacții analoage oxidării xantogenaților:

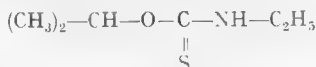


Aceste disulfuri (denumite tiuramidsulfuri) sînt stabile și g cu soluibile în apă.

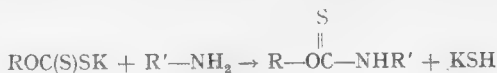
Mecanismul colector al ditiocarbamaților este asemănător cu cel al xantogenaților.

Ditiocarbamații se fixează stabil pe suprafața mineralelor. În același timp are loc coadsorbția tiuramidsulfurii.

În SUA o largă întrebuințare o are colectorul Z-200, ce reprezintă 0-izopropil N-etiltionocarbamat.



obținut prin prelucrarea xantaților cu alchilamine în mediu apos după reacția:



Colectorul Z-200 se folosește drept colector selectiv pentru flotația sulfurilor de cupru și blendei activate în prezența pirită [43]. Este un reactiv mai eficient pentru calcopirită, molibdenită decât xantații și ditiofosfații. În limitele  $pH = 7-11$ , selectivitatea față de pirită este mai bună decât a xantogenaților. Tionocarbamații se fixează slab pe pirită și prin spălare se înlătură ușor. Sunt rezistenți în mediu acid și alcalin, posedă proprietăți și de spumanti.

În URSS s-au sintetizat 0—izopropil N—metiltionocarbamat (ITK), O—butil N—benzoiltionocarbamat (BBTK), 0—butil N—etilitionocarbamat (BETK), 0—butil N—metiltionocarbamat (TK). Toți acești reactivi s-au dovedit foarte selectivi față de pirită, deosebindu-se în mod special BBTK [40].

Tionocarbamații la concentrații practicate în flotație nu formează cu cationii de cupru compuși insolubili, de aceea folosirea lor în procesele de flotație — hidrometalurgie — ce au conținut ridicat de cupru în faza lichidă sînt mai eficienți decât xantații și aerofloații. La prelucrarea minereurilor oxidice de cupru după schema leșiere—cementare—flotație asigură extracții de cupru cu 3—5% mai mari decât cu aerofloați. La flotația minereurilor de cupru-zinc în special cele cu raport Cu/Zn nefavorabil, folosirea ITK în locul xantatului permite extracția unei fracții bogate cu 20—25% Cu și extracție 40—60%, ce ușurează selecția ulterioară și reduce pierderile de zinc în concentratul de cupru.

ITK la flotația primară și xantatul butilic la flotația de control a minereurilor de Cu—Mo asigură creșterea extracției cuprului și molibdenului. ITK asigură o eficiență ridicată a separării concentratelor de Cu—Mo flotote cu amestec de tionocarbamați și xantați. Selectivitatea ridicată a ITK s-a stabilit și la flotația fracției grele obținute din minereuri filoniene de Cu—Ni, la separarea fainsteinului Cu—Ni, ce reprezintă un concentrat colectiv de sulfuri. ITK are o mai mare putere colectoare decât xantogenații asupra sulfurilor secundare de cupru la separarea lor de sulfurile de nichel [67].

Tionocarbamații au capacitate colectoare redusă față de pirită, adsorbția lor este de 3—4 ori mai mică decât a xantaților, tionocarbamații fixindu-se instabil.

La dozarea amestecului tionocarbamați, xantați efectul sinergic apare la consumuri reduse de xantați. În cazul minereurilor de cupru—molibden s-a stabilit că tionocarbamații trebuie dozați în capul procesului la flotația primară, la concentrații care să asigure lipsa lor în faza lichidă la flotația de control unde se dozează xantații.

Astfel se asigură extracție ridicată pentru mineralele de cupru, molibden, se evită coadsorbția ITK și xantatului pe pirită, evitindu-se astfel dereglarea selectivității procesului. De aici necesitatea că la stabilirea regimului de reactivi al flotației minereurilor de Cu—Mo pritoase, în fiecare caz concret să se aleagă un asemenea dozaj de tionocarbamat care să asigure extracția maximă a mineralelor principale de cupru—molibden la flotația primară, să se evite ori să se reducă la minimum existența lui în faza lichidă la flotația de control, pentru a evita efectul sinergic datorat coadsorbției ITK și xantatului pe pirită, ceea ce ar conduce la flotația intensivă a acestora și la deranjarea selectivității separării [68].

La studiul influenței structurii grupei alchilice asupra însușirilor colectoare ale tionocarbamaților la flotația sulfurilor de cupru și pirită, a rezultat că pe măsura creșterii lungimii lanțului grupei N—alchilice de la

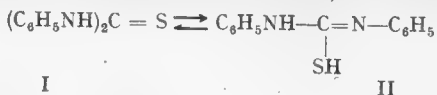
N—metil ( $C_1$ ), la N—butil ( $C_4$ ) păstrind constantă grupa O—alchilică, crește extracția mineralelor la flotație, adică creșterea lungimii grupei alchilice, crește însușirile colectoare. Cu acestea se reduce solubilitatea reactivului, ce duce la creșterea hidrofobității suprafeței mineralului, după adsorbția collectorului. Grupele O—alchilice scurte cu izostructură au putere colectoare mai bună. Flotabilitatea mineralelor de cupru și pirită cu tionocarbamați similar flotației cu alți colectori sulfhidrici (xantați, ditiofosfați ș.a) scade în următoarea ordine: calcozină, calcopirită, covelină, bornit, pirită. S-a stabilit că flotația covelinei și bornitului cu tionocarbamați decurge mai bine decât cu alți colectori sulfhidrilici, cea mai mare deosebire în floatoactivitatea mineralelor și în capacitatea de colectare a tionocarbamaților constatându-se în mediu alcalin. Mineralele de cupru la valorile pH studiate (5,0; 8,5; 10,5) flotează mai bine decât pirită. Dintre tionocarbamați, cei ce conțin grupa alchilică O—izopropil asigură o mai bună separare a mineralelor de cupru de către pirită [69].

Pentru extracția metalelor din minereuri s-au brevetat amestecuri

din minimum doi diferiți tionocarbamați cu formula generală  $R-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{S}{|}}{C}-OR'$  în care R și R' sînt radicali alchilici, fiecare conținînd 1—6 atomi de carbon (metil, etil, propil, *n*-butil, tetrabutyl, izoamil sau *n*-hexil).

S-au brevetat de asemenea amestecuri în care sînt 30—55 părți O—izopropil N—etilitionocarbamat și 70—45 părți O—izobutil N—metiltionocarbamat sau aceiași reactivi în 33—50 și 67—50 părți în greutate. Aceste amestecuri pot fi folosite într-un larg diapazon pH pentru extracția cuprului precum și la flotația Au, Ag, Zn din minereuri în care aceste metale sînt prezente în conținuturi mici. La flotația minereurilor cuprifere porfirice asemenea amestecuri asigură extracție mai mare a Mo comparativ cu folosirea individuală a tionocarbamaților. Asemenea compoziții sînt de perspectivă la flotația în mediu alcalin a sulfurilor de cupru și sulfurilor de zinc activate [70].

**Tiocarbanilida** este o combinație greu solubilă. În soluție apoasă se află în două forme tautomere între care se stabilește echilibru dinamic.



Acțiune colectoare posedă numai forma II, ce posedă un caracter acid și la care se înlocuiește ușor hidrogenul cu metal în grupa SH.

Este collector eficient pentru galenă și are o mare selectivitate la flotarea acestora din minereuri polimetalice. De obicei, în formă uscată se dozează în moară la consumuri ce nu depășesc 0,1 kg/t.

Se poate dizolva în solvenți organici, de exemplu în ortotoluidină. Amestecul tiocarbanilidei cu ortotoluidină poartă denumirea de amestec T—T.

În practică tiocarbanilida se obține din reacția anilinei cu sulfura de carbon.

**Difenilditiocarbazida**  $[(C_6H_5\overset{\bullet}{N}H \cdot NH)_2 C = S]$ . Ca și tiocarbanilida există în două forme. Forma activă este aceea în care hidrogenul grupei amine se desparte de azot, se unește cu sulful și conferă combinației caracter acid, ceea ce permite acțiunea reactivului cu cationii mineralului.

O însușire importantă este posibilitatea de a flota mineralele de nichel și cobalt în prezența sulfurilor de cupru și fier.

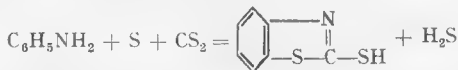
**d. Derivați organici ai hidrogenului sulfurat.** Prin înlocuirea unui atom de hidrogen din hidrogenul sulfurat cu un radical apolar se deduce formula mercaptanului.

Mercaptanii pot fi considerați ca alcooli la care un atom de oxigen din  $—OH$  este înlocuit de atomul de sulf, de aceea ei se mai numesc și tioalcooli. Seria aromatică a tioalcoolilor se numește tiofenoli, iar cea alifatică mercaptani.

Mercaptanii și tiofenolii posedind grupa sulfhidrică  $SH$  au acțiune colectoare analoagă cu cea a xantaților. Ei au o puternică acțiune colectoare analoagă cu cea a xantaților. Ei au o puternică acțiune colectoare pentru sulfuri și unele minerale oxidate ca cerusitul, malachitul ș.a.

**Dodecilmercaptanul**, colector cu catenă lungă din clasa  $n$ -alchiltio- lilor, posedă acțiune colectoare puternică față de mineralele sulfurice de metale neferoase. La flotația minereurilor de  $Cu—Mo$  cu dodecilmercaptan, extracția cuprului crește cu 2—10% și a molibdenului cu 5—40%. Comparativ cu xantații, dodecilmercaptanul crește cu 2—4% extracția aurului și cu 10% extracția metalelor din grupa platinei. La flotația mineralelor de  $Pb—Ni—Zn$  din diferite minereuri, dodecilmercaptanul are selectivitate bună față de sulfurile de fier și alte minerale însoțitoare [71].

**Mercaptobenzotiazol**, (captax, aero 404) se obține prin condensarea anilinei, sulfului și sulfurii de carbon după reacția:



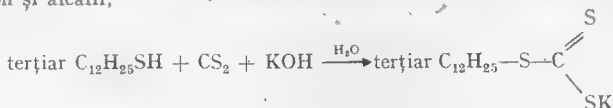
Este un produs insolubil în apă, dar în amestec cu sodă caustică se dizolvă ușor. Are acțiune colectoare numai în mediu alcalin. Este cunoscută folosirea împreună cu dibutilditiofosfat sau butilxantogenat la flotația cerusitului fără sulfurizare, precum și la flotația minereurilor oxidate de cupru cu sulfurizare prealabilă. Blenda se flotează cu acest reactiv numai după activare. Poate, de asemenea, să fie folosit la flotarea minereurilor aurifere oxidate.

**e. Alți colectori ce conțin sulf bivalent.** Alchiltritiocarbonații sînt analogi xantogenaților, avînd formula  $R—S—C \begin{smallmatrix} //S \\ \backslash SK \end{smallmatrix}$  în care  $R$  este radical hidrocarburic.

Acțiunea lor colectoare față de sulfuri este similară cu cea a xantaților.

Alchiltritiocarbonații cu lanțul hidrocarburic scurt au miros neplăcut și sînt toxici, ceea ce face ca ei să nu fie folosiți la flotație.

Colector eficient este considerat dodeciltritiocarbonatul de potasiu—terțiar ce se obține prin acțiunea dodecilmercaptanului terțiar cu sulfura de carbon și alcalii,

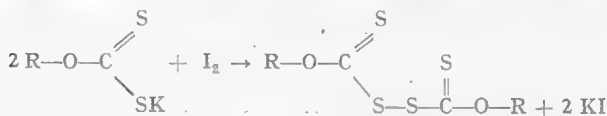


Acest reactiv după puterea colectoare este similar xantatului butilic. La hidroliza lui se formează dodecilmercaptan terțiar care are miros slab și toxicitate redusă. Tritiocarbonații au toxicitate mai redusă decât xantogenații.

**Dialchildisulfurile** sînt substanțe cu formula  $R-S-S-R$  în care  $R$  este radical hidrocarburic.

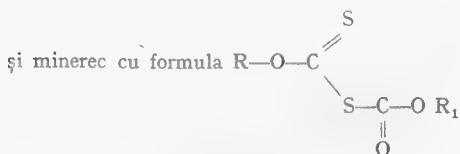
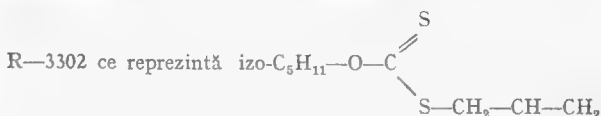
Disulfurile ce conțin în radicalul hidrocarburic atomi de oxigen au solubilitate ridicată, fapt ce îmbunătățește contactul reactivului cu suprafața mineralelor. Disulfurile sînt buni colectori pentru cementul de cupru. Are perspectivă de folosire di- (2—cloretoxietil) disulfura obținută din eter dicloretilic. Toate disulfurile au stabilitate chimică, fapt pentru care pot fi folosite în orice mediu de flotație.

**Dialchildixantogenații** se obțin prin oxidarea la temperaturi joase cu diferiți oxidanți a xantogenaților metalelor alcaline după reacția:



Dialchilxantogenații sînt substanțe uleioase, practic insolubile în apă, chimic stabile în mediu alcalin și în special în mediu acid.

Printre derivații acidului xantogenic în prezent se folosesc cu succes în faza industrială la flotația sulfurilor reactivii:

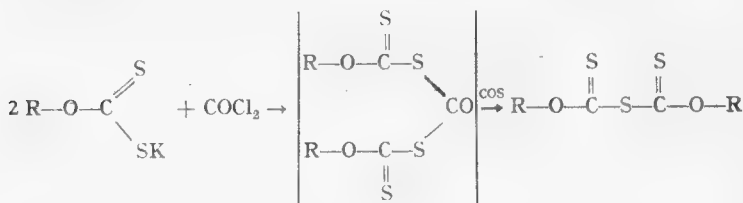


în care  $R$  și  $R_1$  — radical hidrocarburic  $C_2-C_5$ .

Acești reactivi au afinitate ridicată pentru calcopirită și flotează prost pirita.

Studiul mecanismului de acționare cu mineralele menționate a condus la concluzia că este posibilă acțiunea chimică a dixantogenaților și în general a disulfurilor organice, care sînt capabile să disocieze la suprafața mineralelor și să formeze xantogenat metalic și să asigure o selectivitate ridicată a procesului [72].

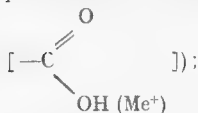
Tioanhidridele acizilor xantogenici sînt indicate pentru flotația cementului de cupru, care se obțin prin sinteza xantaților cu fosgen în mediu apos.



unde  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$

### 6.3. Colectorii oxihidrilici

Colectorii oxihidrilici se folosesc în special pentru flotația mineralelor nesulfurice. În grupa colectoarelor anionici oxihidrilici intră compuși la care în partea polară a acestora, împreună cu alte grupe intră și grupa OH sau OMe (unde  $\text{Me} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ ), iar constanta de disociere decurge după schema  $\text{ROH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}^+$  sau  $\text{ROME} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{Me}^+$  și este mai mare decât constanta de disociere a apei. Colectorii oxihidrilici sînt de exemplu reactivii ce conțin acizi carboxilici și săpunurile lor (grupa polară



alchilsulfați (grupa polară— $\text{OSO}_3\text{Me}$ ); alchil și alchilarilsulfonați ( $-\text{SO}_3\text{Me}$ )

acizi hidroxamici ( $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHOH} \end{array}$ ) ș.a. Dintre aceștia cea mai largă în-

trebuințăre o au colectorii carboxilici ce sînt combinații organice ce conțin în moleculă una sau mai multe grupe carboxil  $-\text{COOH}$  și radicalul hidrocarburic R.

#### 6.3.1. Acizi carboxilici și sărurile lor

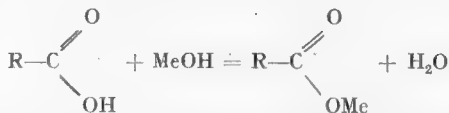
Acest tip de colectori cuprinde acidul oleic, oleatul de sodiu, acizi grași sintetici, săpunul sulfatic, uleiul de tall, produse petroliere oxidate, petrolatum oxidat, reciclu oxidat, cherosen oxidat, săpun naftenic ș.a. Ei reprezintă produse în care componenta flotoactivă sînt acizi grași carbonici superiori, cu formula generală  $\text{R}-\text{COOH}$ .

Acești reactivi se folosesc la flotația minereurilor de fier, cromitei, scheelitei, fluorinei, carbonaților de calciu, magneziu, ilmentitei, mineralelor de metale rare, fosfaților, apatitei ș.a.

Prin înlocuirea în acidul carbonic a unei grupe OH printr-un radical

rezultă seria omoloagă a acizilor carboxilici cu formula structurală  $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ .

Prin acțiunea acizilor carboxilici superiori cu alcalii se obțin săpunurile:



Acizii carboxilici cu greutate moleculară mare, denumiți și acizi grași, împreună cu săpunurile lor, sînt colectori pentru majoritatea mineralelor.

Acizii carboxilici și săpunurile lor sînt colectori mai slabi decît xantogenații și ditiofosfații, fapt determinat de prezența în grupa solidofilă a grupei carbonil  $=C=O$  care este puternic polară, cu afinitate mare către apă. Din acest motiv, acizii carboxilici cu greutate moleculară redusă precum și săpunurile lor nu se folosesc drept colectori.

Se consideră că numărul de atomi de carbon în grupa apolară trebuie să fie peste 8 și este mai bine dacă depășește 12.

Pe de altă parte, acizii carboxilici cu peste 18—20 atomi de carbon în moleculă datorită solubilității foarte reduse nu se pot folosi drept colectori.

Pentru multe minerale s-a stabilit că capacitatea de colectare crește pe măsura creșterii gradului lor de nesaturare (adică pe măsura creșterii numărului de legături duble).

Solubilitatea și însușirile colectoare ale acizilor carboxilici depind de lungimea catenei.

Pe măsura creșterii lungimii catenei scade solubilitatea și crește acțiunea colectoare.

Solubilitatea săpunurilor de asemenea scade pe măsura creșterii lungimii catenei.

Acțiunea colectoare a acizilor grași depinde de structura radicalului apolar, de prezența legăturilor duble. Cînd grupa apolară a moleculei este formată dintr-un număr redus de atomi de carbon ramificarea catenei conduce la scăderea însușirilor colectoare a reactivului, iar cînd numărul lor este relativ mare, ramificarea catenei conduce la amplificarea însușirilor colectoare. Acțiune colectoare posedă acizii grași ce conțin peste 12 atomi de carbon. Aceasta deoarece pentru acizii grași este caracteristică formarea de săruri slab solubile doar cînd molecula are nu mai puțin de 8 atomi de carbon.

Pe măsura creșterii lungimii catenei crește interacțiunea dintre molecule în soluție și scade solubilitatea sării acidului organic aproximativ de 4—4,2 ori pentru o grupă  $CH_2$  în cazul sărurilor metalelor monovalente.

Dispersitatea soluțiilor apoase a acizilor grași influențează însușirile lor de flotație. Formarea micelului este favorizată de lungimea catenei. În

cazul flotației, acizii grași se dozează în stare naturală, iar săpunurile sub formă de soluții apoase.

Frecvent se practică dozarea sub formă de emulsii a acizilor grași.

Dintre acizii carboxilici cel mai studiat drept colector este acidul oleic  $C_{17}H_{33}COOH$ . El este un acid nesaturat, avînd o dublă legătură. Acidul corespunzător saturat este cel stearic  $C_{17}H_{35}COOH$ .

Importanța industrială au și analogii acidului oleic ce au număr mare de duble legături: acidul linolic  $C_{17}H_{31}COOH$  și acidul linolenic  $C_{17}H_{29}COOH$ .

**Acidul oleic** este reprezentantul tipic al acizilor grași nesaturați, avînd o singură legătură dublă în moleculă:



Proprietățile și starea acidului oleic și săpunului său, oleatul de sodiu, sînt funcție de temperatură, concentrația colectorului și pH-ul mediului. Prin dozarea acidului oleic în turbureli cu temperatură redusă, colectorul congelîndu-se formează granule (temperatura de topire a acidului oleic este  $14^\circ C$ ). În cazul oleatului de sodiu, la concentrații reduse, starea sa nu depinde de temperatură, colectorul aflîndu-se sub formă de ioni și molecule solubilizate. La creșterea concentrației pînă la valori critice ( $250 \text{ mg/l}$ ) în soluție se formează micle.

Acidul oleic este aproape insolubil în apă, solubilitatea fiind  $20 \text{ mg/l}$ .

Acidul oleic tehnic conține 92—95% acizi grași și se caracterizează prin: indice de iod 80—105, indice de saponificare 175—210, indice de aciditate 175—200, temperatură de solidificare  $10-34^\circ C$ .

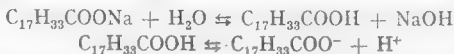
Acidul oleic este un puternic colector pentru minerale nesulfurice, avînd drept cation metale alcalinopămîntoase, în grupa cărora intră și multe minerale de gangă, fapt pentru care nu este folosit la flotația sulfurilor.

În mediu alcalin se fixează pe minerale în formă ionică, iar în mediu acid sub formă moleculară.

Posedă însușiri spumante, fapt pentru care procesul în multe cazuri se conduce fără dozarea spumantului. Consumul este foarte variabil de la sute de grame la kilograme. Uneori se dozează în amestec cu reactivi apolari.

Este un reactiv relativ scump, fapt pentru care este justificată tendința de înlocuire.

**Oleatul de sodiu**  $C_{17}H_{33}COONa$ , este săpunul acidului oleic. Fiind o sare a unei baze tari, oleatul de sodiu se hidrolizează în soluție apoasă:



Din punctul de vedere al activității de flotare se deosebesc două forme de existență în soluție a oleatului de sodiu:

- 1) molecula de săpun nedisociat precum și produse de hidroliză — molecule nedisociate ale acidului oleic;
- 2) molecule electroneutre de săpun, oleat ioni și molecule de acid oleic.

Starea de disociere a acidului oleic și oleatului de sodiu este determinată de concentrația ionilor de hidrogen.

La concentrații ale acidului oleic peste solubilitatea lui ( $7,1 \cdot 10^{-5} \text{ g. moli/l}$ ), concentrația ionilor de oleat se determină după formula:  $[O^-] = 7,1 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{pH-10} = 0,71 \cdot 10^{pH-14}$



Calculându-se compoziția iono-moleculară a soluției de oleat de sodiu după această formulă, concentrația ionilor de oleat crește cu pH-ul. Concentrația ionului de oleat depinde foarte puțin de concentrația inițială și este determinată de pH-ul mediului.

După cum rezultă din figura 6.11, acidul oleic se ionizează în măsură însemnată numai în mediu alcalin.

Acidul oleic și oleatul de sodiu, în prezent se folosesc la flotația minereurilor nesulfurice inclusiv a celor de metale rare: de wolfram, molibden, beriliu, litiu, staniu ș.a., precum și pentru flotația apatitei, minereurilor de fier, baritei, fluorinei ș.a.

Silicații se flotează de către acizii grași doar atunci când conțin metale capabile să formeze compuși superficiali greu solubili cu acidul oleic; sau dacă mineralele sînt activate de asemenea metale. Cuarțul pur nu flotează cu acești colectori decît numai după activare cu cationi ai metalelor grele și alcalino-pămîntoase.

Temperatura influențează mult capacitatea de flotare a acidului oleic. Pentru a ridica capacitatea de flotare la temperaturi reduse, se folosesc solvenți organici ca petrol, emulgator OP-4, precum și încălzirea turburelii. Duritatea apei determinată de ioni  $Mg^{2+}$  și  $Ca^{2+}$  de asemenea influențează flotarea formînd săpunuri, ce conduce la consumuri suplimentare și la deranjarea procesului. De aceea, colectorii carboxilici nu sînt efectivi în ape dure. Selectivitatea acidului oleic, a oleatului de sodiu sînt reduse. Selectivitatea poate fi îmbunătățită prin alegerea modificatorilor cum ar fi soda calcinată, silicatul de sodiu. Consumul de acid oleic este 0,2–0,7 kg/t și uneori mai mult. Avînd în vedere deficitul, prețul ridicat, acidul oleic și oleatul de sodiu sînt înlocuiți de produse tehnice ce conțin acizi nesaturați: ulei de tall, soapstok, petrolatum oxidat, acizi naftenici, săpun sulfatic ș.a.

Săpunul sulfatic este un produs secundar al industriei de celuloză, conține 50–60% săruri de sodiu ale acizilor grași și rezinici.

La flotație se folosește mai rar însă servește ca materie primă pentru obținerea uleiului de tall.

Uleiul de tall se obține prin descompunerea săpunului sulfatic cu acid sulfuric, componentul activ al acestui reactiv sînt acizii grași și rezinici. Compoziția uleiului de tall depinde de calitatea și tipul lemnului. Uleiul de tall obținut din conifere conține 35–40% acizi grași, 40–45% acizi rezinici, densitatea 1 g/cm<sup>3</sup>, indice de saponificare 170–190, indice de aciditate circa 160. Acizii grași sînt oleic, linolic și linolenic. Cantități mari ale acizilor rezinici nu sînt dorite deoarece se formează o spumă rezistentă, ce reduce calitatea concentratelor și îngreunează îngroșarea.

Pentru reducerea conținutului de acizi rezinici și a altor impurități, uleiul de tall brut se distilă. Uleiul de tall distilat conține 60% acizi grași și circa 30% acizi rezinici. Produsul are temperatura de solidificare sub 0°C, indicele de aciditate 180–190, indicele de iod 140–150. Avînd temperatura

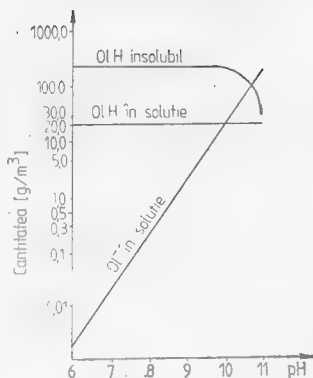


Fig. 6.11. Echilibrul acidului oleic în soluție (concentrația 270 g/m³).

scăzută de solidificare, un asemenea produs este foarte bun înlocuitor al acidului oleic.

Diferitele fracțiuni de ulei de tall se folosesc la flotație în locul acidului oleic (pentru minereuri cu fluorină, baritină, apatită, de wolfram, fier, mangan ș.a.). Într-o serie de cazuri cu ulei de tall se obțin rezultate superioare celor realizate cu acid oleic.

Cea mai eficientă este emulsia uleiului de tall cu sodă (1 : 0,05), cu petrol lampant (1 : 1), cu alchilsulfat de sodiu, sulfanol etc.

Consumurile și procedeele de dozare sînt similare cu ale acidului oleic.

Pentru o bună solubilizare, uleiul de tall poate fi pòlietoxilat.

**Soapstock-ul** este un produs obținut în industria de prelucrare a uleiurilor vegetale, fiind un deșeu de la rafinarea alcalină a acestora, deșeu care conține acizi grași liberi cu o greutate moleculară mare.

Conținutul de acizi grași saponificați în soapstock-uri atinge de obicei 50—70%.

La tratarea cu acid sulfuric a soapstock-urilor (de bumbac, soia, floarea soarelui, rapiță etc) are loc sulfoesterificarea acizilor grași care sînt colectori mai puternici decît soapstock-urile inițiale. Tratarea cu acid sulfuric permite obținerea unor reactivi cu proprietăți mai constante.

Sulfoesterificarea mărește de 300—500 ori capacitatea de fixare a soapstock-ului pe minerale.

Introducerea în moleculă a grupei  $\text{OSO}_2\text{OH}$  mărește mult solubilitatea soapstock-ului în apă.

**Acizii naftenici** sînt acizi carboxilici cu un radical naftenic, izociclic.

Acizii naftenici sînt prezenți în țiței. La prelucrarea țițeiului cu alcalii, ei trec în faza apoasă sub formă de săpunuri solubile. După separarea de țiței, faza apoasă se neutralizează cu acid sulfuric, formîndu-se din nou acizi naftenici, care plutesc la suprafață și se separă.

Amestecul de săruri ale acizilor naftenici cu metalele alcaline, cu hidrocarburi și apă, poartă denumirea de săpunuri naftenice. La descompunerea parțială a săpunului naftenic cu acid sulfuric se obține asidolul.

Conform condițiilor tehnice, conținutul de acizi naftenici este: 43% în săpun naftenic, 70% în asidol — săpun naftenic și 42 — 50% în asidol. Acizii naftenici și săpunurile lor sînt colectori mai slabi decît acidul oleic și uleiul de tall, posedînd puternice însușiri spumante. Sînt mai puțin sensibili la temperaturi scăzute — și mai puțin afectați de duritatea apei. Săpunul naftenic este folosit la flotația baritei. În țara noastră naftenatul de sodiu este folosit la flotarea șlamului de cărbune.

Tot în categoria acizilor naftenici poate fi cuprins și petrolul oxidat, care este un produs de oxidare a petrolului lampant cu oxigenul aerului în prezența catalizatorilor. Pentru îmbunătățirea însușirilor colectoare se saponifică. Se folosește la flotarea cărbunelui.

**Petrolatumul oxidat** este un produs de oxidare a hidrocarburilor solide (alifatic și naftenic), se folosește după saponificare cu soluție 25% sodă la temperatura de 80°C.

Este recomandat la flotația ferrimolibditului din minereuri oxidate de molibden, la  $\text{pH} = 8-9$  și dozarea reactivului sub formă de soluție 5—10% în stare încălzită. La flotația minereurilor de staniu, rezultate bune s-au obținut cu petrol oxidat nesaponificat. Consumul obținut este 0,5—2 kg/t.

La folosirea petrolatumului oxidat frecvent se formează o spumă abundentă. Spumarea abundentă se poate evita dacă se dozează împreună cu petrol lampant în emulsie 1 : 1.

Petrolatumul oxidat are indicele de aciditate 55, indicele de saponificare 120—140 și se dizolvă complet în white-spirit.

**Acizi carboxilici sintetici** se obțin prin oxidarea hidrocarburilor alifatiche și în special a parafinei, petrolului lampant etc. Separarea prin distilare se face într-un vid înaintat cu abur viu (la temperatura de fierbere) obținând fracțiile:  $C_{10}$ — $C_{13}$  la  $180^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{14}$ — $C_{17}$  la  $230^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{18}$ — $C_{20}$  la  $260^{\circ}\text{C}$ .

În procesul de distilare a lor se mai obțin reziduuri cu  $C_{21}$  și peste, precum și fracții moleculare joase  $C_5$ — $C_7$  și  $C_7$ — $C_9$ .

Drept colectori s-au studiat toate aceste fracții, dovedindu-se eficiente fracțiile  $C_{10}$ — $C_{20}$ , dar la flotația minereurilor au perspective mai reduse de folosire datorită cerințelor mari în industria detergentilor.

Acizii cu greutate moleculară redusă  $C_5$ — $C_7$  și  $C_7$ — $C_9$  posedă slabe proprietăți colectoare, dar au foarte bune însușiri spumante.

Ca și colectori s-au dovedit foarte selectivi fracția  $C_7$ — $C_9$  la flotația casiteritului și columbitului din fracțiile fine de concentrat gravitațional, precum și la flotația ilmenitului din titanomagnetite.

Acizii grași sintetici se înlătură ușor de pe minerale printr-o simplă spălare.

Adaosuri de acizi grași sintetici  $C_7$ — $C_9$  la xantogenați permit flotarea mineralelor cu granulație mai mare și obținerea unor concentrate de calitate superioară.

**Reciclu oxidat** este o fracțiune hidrogenată a distilatului de țiței, cu temperatura de fierbere de  $290$ — $420^{\circ}\text{C}$ , conținând 50—95% acizi carboxilici. Reciclu oxidat este mai slab colector decât acidul oleic, necesitându-se consumuri de 1,5—2 ori mai mari, are însă însușiri spumante mai reduse. S-a dovedit colector mai selectiv decât acidul oleic la flotația minereurilor oxidate de molibden, precum și la flotația spodumenului piroclorului, ilmenitului, rutilului din minereuri.

Reciclu oxidat sulfurat este un amestec de săruri de sodiu a alcoolilor sulfoesterificați, esterii ai oxiacizilor și acid sulfuric, precum și produse de sulfonare a acizilor carboxilici.

S-a dovedit un colector selectiv la flotația baritinei, apatitei, calcitei.

**White spirit oxidat** se obține din white spirit, fracție petrolieră (temperatura de fierbere  $165$ — $205^{\circ}\text{C}$ ) formată din hidrocarburi parafinice, naftenice, aromatice, ce se oxidează cu oxigen în prezența catalizatorilor. Se folosește ca atare ori ca emulsii apoase 5—10% stabilizate cu sodă, ori cu ulei de tall saponificat, cu alchil ori aril-sulfonați. Este indicat ca înlocuitor al acidului oleic la flotația minereurilor feroase, a cărbunilor și altor substanțe minerale utile.

**Colector IM-21** este un amestec de acizi linolic și linolenic cu temperatura de congelare  $+2^{\circ}\text{C}$ , fapt ce favorizează flotația fără încălzirea tulburării. Se folosește la flotația acelorași minereuri ca și acidul oleic, cu deosebirea că se dozează în consumuri mai reduse și poate fi folosit în cazul minereurilor ce conțin săruri de calciu.

Dintre acizii grași și derivații lor, alte firme produc și alți reactivi.

**Elastol** este un produs secundar la prelucrarea uleiului de în.

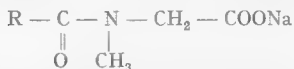
**Aeropromotor 708** este un acid gras din plante.

**Aeropromotor 710** este un săpun al uleiului de tall nedistilat, se dozează în proces ca soluție 5—20%, frecvent împreună cu Aeropromotor 723 sau 765.

**Aeropromotor 723**, ulei de tall distilat ce conține 92% acizi grași și 4% acizi rezinici. Acizii grași în părți egale sint oleic și linoleic. Se folosește la flotația fluorinei.

**Aeropromotor 765** este reactiv 723 ce conține emulgator, se dispersează ușor în apă, se dozează ca emulsie 5 - 10%, este destinat pentru flotație la temperaturi scăzute.

**Medialan** este reactiv anionic oxihidrilic produs de firma Hoechst (RF Germania destinat flotației mineralelor nesulfurice: casiterit, wolframit. Sint săruri de sodiu ale sarcozinei obținută din acizi grași. Are formula:



Radicalul R este diferit la Medialan A și Medialan KA.

**Reactiv Orso** este un săpun al acizilor grași.

**Aerosol OT** este un sulfonat de sodiu al esterului diizooctilic al acidului succinic.

**Mecanismul fixării acizilor carboxilici pe minerale.** Mecanismul acțiunii acidului oleic cu unele minerale a fost studiat de mulți cercetători.

*Gaudin* consideră acțiunea acidului oleic cu diferiți carbonați ca reacție chimică între colector și suprafața mineralelor.

*Taggart* consideră că acțiunea oleatului de sodiu cu calcitul și apatitul reprezintă o reacție chimică de schimb. *Reh binder* a stabilit ireversibilitatea fixării stratului de adsorbție monomolecular al acidului oleic ca rezultat al fixării chimice a grupelor polare la suprafața mineralelor. *Eigeles* consideră că la suprafața multor minerale nesulfurice oleatul de sodiu se fixează reversibil și ireversibil.

Sorbția reversibilă decurge cu o viteză mare și conduce la formarea de strate de adsorbție polimoleculare care parțial pot fi înlăturate de apă, iar sorbția ireversibilă este un proces lent ce conduce la formarea unui strat de adsorbție monomolecular. *Polkin* a demonstrat fixarea ireversibilă a stratelor de adsorbție polimoleculare, fixare ce conferă caracter hidrofob și favorizează flotarea mineralelor ca hematit, calcit, casiterit ș.a. Aceeași fixare polimoleculară s-a constatat și la piroclor, zircon, monazită [74].

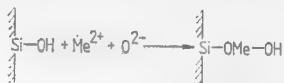
Formarea stratelor de adsorbție polimoleculară este posibilă atunci când în prealabil a avut loc acțiunea chimică a acidului oleic cu suprafața mineralului, acțiune ce este necesară pentru asigurarea fixării primului strat de adsorbție și a celorlalte strate prin intermediul primului.

În cercetări mai recente în care pe lângă structura reactivului colector se ține seama și de structura mineralelor, se menționează că în urma degradării rețelei cristaline la suprafața mineralelor oxizi și silicați, se formează legături de valențe remanente nesaturate care acționând cu mediul înconjurător (apă, aer) formează hidroxili Me-OH sau Si-OH cu caracter acid, amfoter sau bazic. Hidroxilii cu caracter acid donează ușor hidrogenul, legându-se cu un alt cation, iar cei cu caracter bazic vor dona grupa OH.

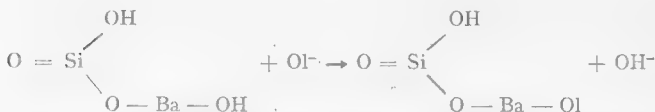
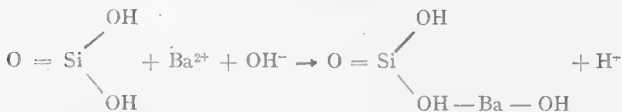
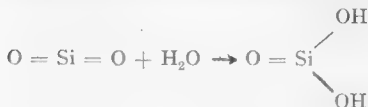
Hidroxilii amofteri vor manifesta una sau alta din însușiri, în funcție de pH-ul mediului în care se află.

Colectorii de tip anionic pot acționa numai cu hidroxili bazici, de aceea la flotația mineralelor ce formează în mediu neutru sau acid hidroxili acizi, este necesar să se introducă ioni activanți ai metalelor polivalente ce vor neutraliza hidroxili aici formând hidroxili bazici. Neutralizarea decurge cu participarea oxigenului.

După un asemenea mecanism are loc activarea cuarțului și a altor minerale.



Această activare poate fi prezentată și sub forma unor reacții chimice:



Reacțiile conduc la formarea pe suprafața cuarțului a acidului silicic din care ionul de hidrogen este înlocuit de către ionul de  $\text{Ba}^{2+}$  și  $\text{OH}^-$ . Sarcina suprafeței cuarțului nu se schimbă, neutralitatea se păstrează, iar  $\text{pH}$ -ul se mărește.

Rezultă că, în fiecare caz concret, acțiunea reactivului colector este condiționată de formarea centrilor activi de adsorbție la suprafața mineralelor.

Datorită neomogenității repartiției centrilor activi de adsorbție pe suprafața mineralelor, repartizarea reactivului colector are un caracter neuniform, în pete, ceea ce permite ca, chiar atunci când concentrația de reactiv asigură formarea unui strat, să se formeze mai multe strate.

Flotabilitatea mineralelor nu este echivalentă cu cantitatea de colector fixată, dar crește o dată cu ea și depinde atât în mediu acid cât și în cel bazic și de acțiunea reactivilor regulatori cu suprafața mineralelor, precum și de particularitățile rețelelor cristaline ale acestora.

Densitatea de adsorbție a colectorului este determinată de concentrația ionului metalului la interfață și de prezența unui oarecare exces de reactiv în soluție.

Dacă în sistem condițiile nu duc la dizolvarea solidului, atunci adsorbția nu depășește un strat: în condițiile trecerii continue a ionilor de metal în soluție se observă formarea mai multor strate.

Ionii colectoarelor cu catena lungă se adsorb pe suprafețele hidrofoabe, în special în punctele cu sarcină electrică redusă.

Un rol important îl are asocierea grupelor apolare, fără de care nu se poate explica creșterea adsorbției pe măsura creșterii lungimii catenei [75].

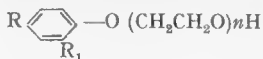
La acțiunea acidului oleic cu mineralele nesulfurice s-a demonstrat că o creștere a densității stratului de adsorbție peste un monostrat conduce la creșterea extracției mineralelor, iar la cercetarea acțiunii acidului oleic cu faza solidă se consideră posibilă existența colectorului în soluție nu numai ca ioni, molecule, ci și ca dimeri, adică ca perechi de molecule. Dacă primul strat monomolecular de acid gras se fixează pe mineral, urmarea chemosorbției ori sorbției fizice, următoarele strate se vor reține de forțele Van der Waals sub formă de molecule dimeri. În funcție de structura dimerilor colectorului adsorbit, suprafața mineralului poate deveni hidrofobă ori hidrofilă. De aici importanța practică a determinării structurii perechii de molecule formate.

Ca rezultat al acțiunii directe dintre suprafața minerală și miclele colectorului carboxilic, suprafața devine hidrofobă, iar dimerii acidului oleic din turbureală legându-se prin forțele dispersionale cu radicalii hidrocarburici ai colectorului fixat pe mineral vor forma strate polimoleculare ce vor amplifica hidrofobizarea suprafeței. În formarea structurii polimoleculare pe lângă dimerii acidului oleic pot participa și miclele apolare [37], [50].

Studiul acțiunii acidului oleic cu mineralele de calciu (scheelită, povelit, calcită, apatită) a arătat că mecanismul acționării principal este similar, fiind deosebiri în cantitatea de oleat de calciu format, în ordinea calcită > povelit > scheelită și apatită. După oleatul de calciu chemosorbit se așează stratele polimoleculare de colector sub formă de dimeri ai acidului oleic, ce în parte se pot desorbi prin spălare cu apă. Pornind de la această structură se consideră că pentru adsorbție maximală reactivul trebuie să fie în stare de emulsie ionică ori în stare iono-dispersă în amestec cu colector apolar (de exemplu petrol) într-un raport determinat al părților ionică și moleculară în structura stratelor formate pe minerale [76].

În ape dure, ori în ape a căror duritate crește pe seama recirculării apelor în uzinele de preparare se constată o scădere a mineralizării bulelor și a flotabilității mineralelor.

Pentru a crește viteza de flotare a mineralelor în apă dură se adaugă pe lângă colector și substanțe tensioactive, cum sînt amestecuri de eteri polietilenglicolici ai mono și dioctilfenolilor (formula structurală este



în care: R este radical alchilic ce conține 8—10 atomi de carbon,  $\text{R}_1\text{---R}$  sau H;  $n$  în medie este egal cu 6—7 sau 10—12).

Viteza de flotare în ape dure a mineralelor metalifere cu colectori carboxilici crește similar creșterii puterii lor colectoare: acizi grași superiori (1,6) < izoacizi și acizi grași sintetici (1,3) < acizi grași monocarboxilici (1) amestec de colectori cu substanțe tensioactive dispersante (0, 6). În paranteză este prezentată valoarea constantei vitezei de flotație,  $K$  [77].

### 6.3.2. Alchilsulfați, alchilsulfonați, alchilfosfați

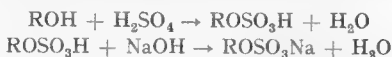
Alchilsulfații și alchilsulfonații sînt derivați organici ai acidului sulfuric și conțin în grupa solidofilă anionul acizilor sulfurici ori sulfuros.

Alchilsulfații și alchilsulfonații sînt buni colectori pentru barită, fluorină, calcită, stronțiu, minerale de plumb. Ei nu sînt sensibili față de duri-

tatea apei, posedă o bună solubilitate. Puterea lor colectoare scade la concentrații ridicate ce se explică prin blocarea bulelor de aer de filmul de colector și formarea stratelor de adsorbție cu orientare inversă la suprafața mineralelor.

Exemplu de colectori sînt alchilsulfatul de sodiu cu formula  $\text{ROSO}_3\text{Na}$  și alchilsulfonatul de sodiu  $\text{RSO}_3\text{Na}$ . Foarte folosiți sînt alchilsulfatii de sodiu ca umectanți și detergenți în industria textilă. Radicalului R în formula alchilsulfatului îi corespunde  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  unde  $n = 8-20$ .

a. **Alchilsulfatii** se obțin prin tratarea cu acid sulfuric a alcoolilor grași, acizilor oxicarboxilici și altor compuși organici, urmată de neutralizarea cu sodă calcinată sau hidroxid de sodiu:



La scară industrială în prezent se sulfatează alcoolii  $\text{C}_{11}-\text{C}_{20}$ .

Sărurile de calciu și magneziu ale alchilsulfatilor sînt mai solubile în apă decît sărurile similare ale acizilor grași, fapt pentru care alchilsulfatii cu radical apolar peste  $\text{C}_{14}$  sînt puternici colectori pentru sulfuri oxidate și pentru mineralele metalelor alcalino-pămîntoase.

Alchilsulfatii sînt colectori mai selectivi decît acizii grași și săpunurile lor. În mediu acid, alchilsulfatii își păstrează puterea de colectare și selectivitatea pentru diferite minerale.

Alchilsulfatii cu catena mai scurtă sînt colectori mai slabi, însă posedă puternice însușiri spumante.

Alungirea radicalului apolar al alchilsulfatilor pînă la 14 atomi de carbon crește acțiunea lor colectoare. Alchilsulfatii cu catenă mai lungă în mediu neutru au acțiune colectoare mai redusă. Cauza acțiunii colectoare mai reduse a alchilsulfatilor cu radical apolar peste  $\text{C}_{14}$  rezidă din viteza redusă de dezasociere a micelilor și puternica activitate superficială, ce conduc la blocarea suprafeței bulelor de aer. Acțiunea depresantă a surplusului de alchilsulfat este determinată de reducerea vitezei flotației la concentrații ridicate de colector. La un timp mai îndelungat de flotație, acțiunea depresantă a colectorului nu se manifestă.

Eficiența folosirii alchilsulfatilor poate fi îmbunătățită prin folosirea metodelor ce măresc viteza de dezasociere a micelilor (folosirea soluțiilor mai diluate, tratarea cu ultrasunete etc), precum și prin reducerea efectului de blocare a bulelor de aer (înlăturarea înaintea de flotație a excesului de colector prin spălare sau precipitare).

Acțiunea depresantă a alcaliilor crește pe măsura alungirii radicalului apolar al alchilsulfatilor.

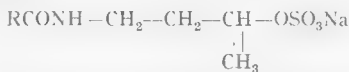
O relație cantitativă între lungimea catenei și  $\text{pH}$ -ul critic nu este posibilă de stabilit.

Asemănător acizilor grași nesaturați și alchilsulfatii nesaturați sînt colectori mai puternici decît cei saturați. Încercarea oleilsulfatului și undecilsulfatului la flotarea piroclorului, hematitului și baritinei a dovedit eficacitatea lor în special la temperaturi joase.

La  $\text{pH} = 1,5-2$ , alchilsulfatul de sodiu  $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  asigură o bună extracție a piroclorului, zirconului și ilmenitului, ce trec în spumă, față de limonit, egrin-augit, microclin. Foarte bune rezultate se obțin cu alchilsulfat la separarea baritinei de calcită la  $\text{pH} = 10$  în prezența silicatlului de sodiu, precum și la separarea baritinei de scheelită.

Din studiul flotabilității baritinei, dolomitului, calcitei și altor minerale cu alchilsulfați rezultă că, dacă xantații aerofloatii, acizii grași și săpunurile lor sînt mai selectivi cînd molecula conține mai puțini atomi de carbon, în cazul alchilsulfaților se observă fenomenul invers. Cei mai puțin selectivi sînt alchilsulfații ce conțin sub 12 atomi de carbon, cei mai selectivi sînt cei ce au 15—18 atomi de carbon [50]. Alchilsulfații se dozează în proces sub formă de soluții apoase la consumuri de 300—400 g/t.

Se cunosc de asemenea sărurile de amide sulfosubstituite ale acizilor grași cum este Igeponul:



În țara noastră se produce pe bază de materii prime din import cetilsulfat de sodiu folosit la flotația minereurilor cu barită. Rezultate bune s-au obținut la flotarea baritinei folosind alcoolii grași sulfatați din materii prime indigene.

b. **Alchilsulfonații** se obțin prin prelucrarea hidrocarburilor și altor substanțe organice, cu acid sulfuric. Sînt sulfoacizi la care radicalul apolar este legat direct cu sulf, avînd formula:  $\text{RSO}_3\text{H}$ . Se solubilizează bine în apă și disociază destul de complet.

Sînt puternici colectori ce concurează cu succes cu colectorii carboxilici.

Frecvent se folosesc acești reactivi sub denumirea comercială de borol, mersolat (alchilsulfonați  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{18}$ ), nitron, taxogen, telogen talchilsulfonați  $\text{C}_6$ — $\text{C}_8$ ), aerazol 18, aerazol 22, contact Petrov, sulfonat, petrol sulfonat ș.a.

**Contactul Petrov** se obține prin sulfonarea cu acid sulfuric a diferitelor produse (exemplu: petrol, motorină). Săpunurile acizilor sulfonațenici sînt un amestec de alchilsulfonați de sodiu.

Fiînd insensibili față de ionii de calciu și magneziu, contactul Petrov are avantaje față de alți reactivi colectori.

Se folosește la flotația minereurilor nesulfurice în amestec cu uleiuri neutre în consumuri de sute de grame la tonă și la flotația cărbunilor în consumuri 1—2 kg/t.

**Sulfonatul** este un amestec de săruri de sodiu ale alchilsulfoacizilor cu radical alchilic  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{18}$ , cu formula  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{SO}_3\text{Na}$ .

Se folosește în diferite ramuri industriale ca detergent și emulgator precum și la flotația minereurilor nesulfurice.

**Petrolul sulfonat** este produs de sulfonare a petrolului fracție 150—315°C sulfonat la 70—80°C cu acid sulfuric concentrat; se folosește la flotația cărbunilor.

Alchilsulfonații se folosesc la flotația minereurilor de fier, a mineralelor metalelor alcalino-pămîntoase ș.a.

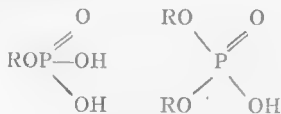
În SUA sulfonații de petrol din seria **Aero 800**, produși de firma Cyanamid, și-au găsit o largă aplicare la flotarea minereurilor de fier și la înălțurarea fierului din nisipurile pentru sticlă, din feldspați.

La purificarea nisipurilor pentru sticlă se folosesc **Aero 801 R, 825, 840, 988 R**. Colectorul Aero 825 se mai practică la separarea granatului, cromitului, distenului în mediu acid și la flotarea baritei în mediu alcalin în prezența silicatlului de sodiu. Aero 825 și 840 se mai practică pentru flotarea carbonaților de cupru.



Aero 830 și 845 dau bune rezultate la flotația în turbureli supuse deșlă-mării. Aero 830 este o pastă semilichidă cu densitatea 1,16 g/cm<sup>3</sup>, conține 35%, solid, are pH - 7—8. La temperatura de 20°C formează o emulsie 5%, iar la 40°C de 25%. Aero 845 - lichid cu densitate de 1,12 g/cm<sup>3</sup>, conține 35% solid după greutate, are pH - 7—8, temperatura de fierbere 95°C la 760 mm coloană de mercur. La temperatură sub 10°C se stratifică. Are vîscozitatea 54 Cps, în apă se dizolvă în oricare concentrație. Se practică pentru flotația casiteritei la pH - 2,5—3, după deșlămare prealabilă. Reactivii Aero 830 și 845 se dozează la consumuri de 150 g/t.

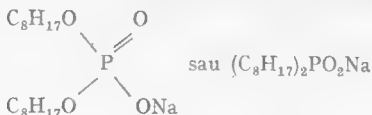
c. **Alchilfosfații.** Se aseamnă cu alchilsulfatii și derivă din acid fosforic la care unul sau doi atomi de hidrogen sînt substituiți de o grupă alchil. Se cunosc mono și dialchilfosfații:



Alchilfosfații se obțin tratînd un alcool cu pentaoxid de fosfor.

Acest tip de colectori este puțin studiat. La flotația minereurilor de metale rare se folosesc diizooctilfosfatul de sodiu, fosfotenu.

**Diizooctilfosfatul de sodiu.** S-a dovedit bun colector la flotația minereurilor cu piroclor, zircon, uraniu (nasturan). Are formula structurală:



Se obține din alcool izooctilic, pentaoxid de fosfor în soluție de ester sulfuric la temperatura de 90°C după reacția:



urmată de neutralizare cu NaOH.

Soluția izooctilfosfatului de sodiu este stabilă timp de patru luni, pe cînd eterii alchilfosfatului se hidrolizează rapid, hidroliza fiind însoțită de creșterea indicelui de aciditate și de înrăutățirea însușirilor de flotație.

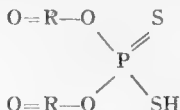
S-a dovedit selectiv la flotație în mediu acid și slab acid. La pH sub 5 floatează bine piroclorul, zirconul, ilmenorutilul), iar la pH = 1,4—3 permite separarea acestor minerale de limonit, egirin, augit, biotit, albit. Practic, în întregime extrage nasturanul la pH = 3,5—5 și densitatea turburelii de 14%.

Selectivitatea flotației nasturanului crește la adaosul regulatorilor în turbureală. Eterii alchilfosforici și sărurile lor posedă pe lîngă însușiri colectoare și însușiri spumante.

Dozarea fracționată a colectorului reduce consumul lor și crește selectivitatea procesului de flotație. Derivații izooctilfosfatului sînt mai puțin sensibili față de sărurile ce conferă duritate apei, comparativ cu acidul oleic și permit practicarea flotației în apă fără dedurizarea acesteia. Însușirea importantă a izooctilfosfatului de sodiu este capacitatea acestuia de a precipita selectiv uraniul din soluții slab acide, formînd precipitate ce floatează ușor.

**Fosfotenu.** Se obține dintr-un amestec 25% pentasulfură de fosfor și 75% acizi naftenici.

Amestecul se încălzește pînă la înlăturarea hidrogenului sulfurat. Are formula structurală:



unde R este radical reprezentat de acizi naftenici.

Se poate folosi la flotația casiteritului, zirconului, piroclorului. Cassiterita și zirconul se extrag cu fosfotenu la  $pH = 4-10,5$  la consumuri de 300—400 g/t. Piroclorul și ilmenorutilul se extrag la  $pH = 6-9$ . Biotitul și albitul nu se extrag cu fosfotenu. După însușirile colectoare fosfotenu se apropie de acidul oleic, însă este mult mai ieftin decît acesta.

**Dinatriudodecilsulfatul**, conține 8,1 % P și 14,6% Na, este un reactiv specific pentru flotarea mineralelor fosforice. Se dozează drept colector pentru separarea calcitei și apatitei de cuarț. Pentru separarea calcitei de apatită, pe lîngă colector dinatriudodecilsulfat, trebuie dozat carbonat de sodiu ca depresant al apatitei [78].

**Mecanismul de acțiune al alchilsulfatilor, alchilsulfonaților și alchilsulfatilor cu mineralele oxizi și asilicați.**

La cercetarea adsorbției alchilsulfatilor și alchilsulfonaților de către oxizi și silicați s-a constatat relația dintre adsorbția dodecilsulfonatului și variația potențialului zeta al aluminei în funcție de concentrația colectorului, ceea ce a condus la concluzia că are loc adsorbția anionilor individuali ai sulfonatului (similar contraionilor), urmare atracției de către suprafața aluminei încărcată pozitiv. O asemenea adsorbție s-a constatat la concentrații sub  $5 \cdot 10^5$  moli/l. La concentrații mai mari are loc adsorbția specifică însoțită de formarea hemimicelilor și de schimbarea semnului sarcinii electrice a suprafeței mineralului [79]. Schimbarea semnului sarcinii electrice în prezența dodecilsulfatului de sodiu s-a constatat și pentru corund. S-a stabilit identitatea de acțiune a ionilor dodecilsulfatului și dodecilsulfonatului, deoarece schimbarea sarcinii suprafeței are loc la concentrații apropiate ale acestor ioni. Caracterul electrostatic al acțiunii alchilsulfatilor și alchilsulfonaților cu oxizii și silicații este confirmat de capacitatea ridicată de flotație a acestora la acele valori  $pH$  la care suprafața mineralelor este încărcată cu sarcină pozitivă (la valori  $pH$  sub punctul de încărcare nulă — PIN).

Așa spre exemplu sfenul, piroclorul, zirconul flotează activ cu alchilsulfat la  $pH = 2$ . În mod similar s-a constatat că flotația beriliului, granatului și zirconului cu dodecilsulfat are loc la  $pH$  ce corespunde sarcinii pozitive a mineralelor. Alchilsulfonații și alchilsulfatii superiori ca de exemplu octadecilsulfatul au acțiune colectoare și în cazul mineralelor cu sarcină negativă, ceea ce indică asupra adsorbției specifice a acestora și asupra formării hemimicelilor. Pentru situațiile cînd mineralul este încărcat negativ s-a propus și mecanismul activării suprafeței cu cationi de metale, pe care apoi are loc chemosorbția ionilor alchilsulfatilor [80].

La mineralele din grupa apatitei și calcitei s-a stabilit că apatita nu a flotat cu dodecilsulfat în apropierea PIN (la  $pH$  cca 4) și a flotat brusc în mediu puternic acid, la încărcare pozitivă a suprafeței. Spre deosebire de

apatită, flotația calcitei decurge în jurul PIN ( $pH = 6$ ), ceea ce a condus la concluzia calcitei decurge în jurul PIN ( $pH = 6$ ), ceea ce a condus la concluzia că acțiunea dodecilsulfatului cu apatita este de natură electrostatică, iar a calcitei atit electrostatică cit și chimică.

Mecanismul chemosorbției pe calcită a fost propus și în cazul folosirii dodecilbenzilsulfonatului și dodecilsulfatului de sodiu. Sorbția importantă a cetilsulfatului pe barită, calcită și dolomită s-a constatat într-un domeniu larg de  $pH$ , inclusiv în mediu puternic alcalin. Analiza datelor referitoare la mecanismul de acționare a alchilsulfatilor cu mineralele alcalinopămîtoase permite concluzia asupra acțiunii electrostatice a acestor colectori în mediu acid (sub PIN a mineralelor) și acțiunii chimice la valori ridicate ale  $pH$ -ului și consumuri mărite de colectori în special în cazul omologilor superiori.

Acțiune de flotație ridicată au alchilfosfații ce conțin 6—10 atomi de carbon în radicalul hidrocarburic. Concentrația critică de formare a micelilor (CCM) este de la  $7,25 \cdot 10^{-3}$  (dodecilsulfat de sodiu) la  $3,5 \cdot 10^{-4}$  moli/l (octadecilsulfat de sodiu). Concentrația critică de formare a micelilor pentru  $n$ -dialchilfosfați cu 6, 8, 10, 12, 16 atomi de carbon este  $5,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,9 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,75 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,1 \cdot 10^{-4}$  și  $3,5 \cdot 10^{-5}$  moli/l spre deosebire de acizii grași în structură normală care au de la  $3,6 \cdot 10^{-2}$  (lauratul de sodiu) la  $3,02 \cdot 10^{-3}$  moli/l (palmitatul de sodiu). Valorile mici ale CCM ale alchilfosfaților probabil determină posibilitatea folosirii pentru flotație numai a omologilor cu lanț hidrocarburic scurt.

Alchilfosfații cu izostrucură au acțiune hidrofobizantă mai puternică. Astfel, diizoctilfosfatul de sodiu este colector mai puternic pentru apatită decît dioctilfosfatul de sodiu cu structură normală ce se corelează cu CCM a acestora egală cu  $5,8 \cdot 10^{-4}$  și  $2,9 \cdot 10^{-4}$  moli/l.

Studiul adsorbției în condiții diferite a diizoctilfosfatului marcat cu fosfor radioactiv arată că fixarea pe calcit și apatit este practic liniară, la  $pH = 10$  depinde de concentrația inițială, crește după atingerea CCM și pe minerale se fixează numai o mică parte din colector. Astfel la concentrația de  $2,18 \cdot 10^{-4}$  moli/l ce asigură extracție de 85% pentru apatită, adsorbția specifică este  $13,5 \cdot 10^{-10}$  moli/cm<sup>2</sup>, adică cca 1,7 strat monomolecular, pe calcită  $10,5 \cdot 10^{-10}$  moli/cm<sup>2</sup>, respectiv 1,3 strat monomolecular.

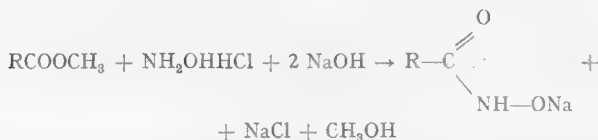
Prin spălare cu apă de pe apatită se desoarbe 75%, iar de pe calcită 90% din colectorul fixat inițial. Fixarea diizoctilfosfatului pe apatită este însoțită de creșterea valorii negative a potențialului zeta cu 20,6 mV față de 11,5 mV pe calcită, la o concentrație a colectorului de 80 mg/l.

### 6.3.3. Colectori ce formează combinații complexe

Acizii alchilhidroxamici încep să fie folosiți la flotația diferitelor minerale nesulfurice, în special de metale rare. Eficiența folosirii lor este determinată de capacitatea de a se fixa pe minerale, urmare formării selective cu cationii metalelor a unor combinații complexe. La flotația mineralelor de metale rare o largă folosire o are reactivul IM-50 care reprezintă sarea de sodiu a acizilor alchilhidroxamici cu structura  $R-C=O$  unde  $R = C_6H_{13}-C_8H_{17}$ . Aceste săruri se obțin prin sinteză pornind de la acizii grași. La început acționînd asupra acizilor grași cu alcool metilic în prezența acidului sulfuric obținem eterul metilic



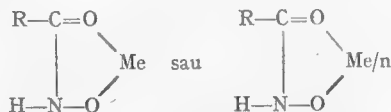
Apoi ca rezultat al reacției acestui eter cu hidroxilamină sulfurică în prezența alcaliilor la 20—22°C se obține soluția alcalină de sodiu a acizilor hidroxicami,



Un asemenea reactiv în formă acidă conține 60—70% acizi hidroxicami, 15—20% acizi grași și 20—30% umiditate. Reactivul IM-50 este bun colector pentru flotația perovschitului, piroclorului, columbitului și altor minerale de niobiu la  $\text{pH} = 6,5-7$ , și pentru flotația casiteritului la  $\text{pH} = 2-2,5$ . El nu flotează mineralele silicați, dar este foarte sensibil la prezența în turbureală a ionilor de metale grele și de fier.

Mecanismul acționării acizilor alchilhidroxicami cu mineralele este studiat insuficient, date experimentale fiind cu hubneritul, calcitul, loparitul, perovschitul, casiteritul și itrosinhizitul.

Astfel în cazul pelargonhidroxamatului de potasiu (PHK), sorbția acestuia pe itrosinhizit tinde către saturare, pe calcită crește proporțional cu creșterea concentrației, ceea ce explică reacția heterogenă și fixarea hidroxicamiilor de calciu formați în soluție. O asemenea reacție la suprafața mineralului este posibilă dacă cationul mineralului formează cu colectorul un compus mai stabil decât cu anionul rețelei cristaline, ceea ce este posibil în cazul calcitei. Din studiul spectrelor mineralelor prelucrate cu hidroxicami rezultă chemosorbția mineralelor (itrosinhizit, monazită) cu formarea hidroxicamiilor de pământuri rare, chemosorbția și sorbția fizică a moleculelor acidului hidroxicamic pe calcită [80]. Cu colector PHK s-a constatat flotabilitatea apropiată a casiteritului și turmalinei naturale și a celor tratate cu soluție 10% acid clorhidric, stabilindu-se sorbția diferită a colectorului. Analiza spectrelor în infraroșu ale casiteritului și turmalinei arată că la suprafața mineralelor acidul hidroxicamic se fixează prin chemosorbție formând complecși cu cationii rețelei. Formarea de complecși cu acești colectori este posibilă datorită prezenței în grupele lor funcționale a doi atomi donori — azot și oxigen, care determină formarea cu cationii rețelei a chelaților de tipul



Complecșii hidroxicami cu diferite metale se deosebesc după stabilitate. Cel mai puțin stabil complex se formează cu cationii metalelor alcalino-pămîntoase  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ș.a. La elementele intermediare  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ta}$  ș.a., stabilitatea complecșilor crește. Substanțe complexe stabile se formează cu elementele pământurilor rare și foarte stabile cu  $\text{Fe}^{3+}$ . Se presupune că cu  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  stabilitatea complecșilor nu este mai mică decât cu  $\text{Fe}^{3+}$ .

Pentru un grup de minerale prezente în aluviuni la flotația cu IM-50 ordinea de extragere este: zircon, monazită, granat, ilmenit. Silicatul de

sodiu deprecează numai granatul și ilmenitul, iar silicofluorura de sodiu deprecează numai granatul. Flotația este maximă în mediu neutru și scade brusc în mediu acid și alcalin la toate concentrațiile de colector cercetate și la toate granulațiile [81].

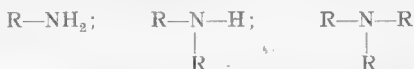
Acizii alchilhidroxamici posedă o activitate superficială mai redusă decât acizii carboxilici cu același număr de atomi de carbon. Reactivul IM-50 după activitatea superficială orientativ corespunde acidului caprilic.

Activitatea superficială a acizilor alchilhidroxamici și reactivului IM-50 crește puternic în prezența sărurilor de fier în mediu acid, când se formează hidroxamați de fier cu însușiri colectoare și capacitate de spumare mărită care deranjează selectivitatea procesului. Aceasta determină luarea următoarelor măsuri la flotația cu colector. IM-50: tratarea acidă prealabilă urmată de înlăturarea fazei lichide ce conține săruri solubile de fier ori adăosul în turbureală a substanțelor ce formează combinații complexe cum ar fi acidul oxalic ce leagă cationii de fier [82].

Capacitatea acizilor alchilhidroxamici de a forma complecși stabili cu cationii de fier este recomandată pentru extracția suplimentară a pirotinei din minereurile de cupru-nichel când folosirea colectorului IM-50 împreună cu xantatul butilic și aerofloatul butilic asigură un spor de extracție de 4,15% pentru nichel și de 2,29% pentru cupru.

## 6.4. Colectori cationici

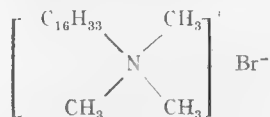
Reactivii cationici s-au răspândit în ultimii ani, fiind utilizați la flotația minereurilor nesulfurice pentru extragerea cuarțului, șisturilor, feldspatului și altor minerale. Sint amine, adică derivați ai amoniacului în care unii atomi de hidrogen sint substituiți de un radical hidrocarburic. Pot fi substituiți unul, doi și trei atomi de hidrogen, în mod corespunzător aminele se numesc primare, secundare, terțiare.



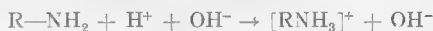
În funcție de radicalul hidrocarburic, care substituie hidrogenul, se dă denumirea aminelor: laurilamina  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ , octilamina  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , decilamina  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$ , octadecilamina  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$  ș.a.

În mediu alcalin aminele formează hidroxizi de tipul  $\text{RNH}_3\text{OH}$ , iar în mediu acid, săruri de tipul  $\text{RNH}_3\text{Cl}$ .

La substituirea celor patru atomi de hidrogen în grupul de amoniu se formează săruri cuaternare cum este bunăoară bromura de cetiltrimetilamoniu:



În soluțiile apoase aminele formează compuși complecși:



Cationul avînd sarcină pozitivă se fixează la suprafața silicaților și altor minerale cu sarcină negativă hidrofobizîndu-le, iar ionul hidroxil determină reacția alcalină.

Fixarea reactivilor cationici la suprafața mineralelor este mai puțin stabilă decît a colectoarelor anionici. Ei sînt mai puțin sensibili în ape dure decît colectorii anionici.

Drept reactivi cationici se pot folosi o serie de produse: amine, baze piridinice, baze cuaternare de amoniu precum și săruri alchil (aril) arso-nice sau clorsulfonice.

Multe din aceste substanțe prezintă interes practic ca de exemplu aminele primare care se pot obține cu costuri reduse, bazele cuaternare ce sînt slab toxice etc. Flotația eficientă decurge folosînd amine alifatică cu catena liniară și grupa amină la capătul radicalului apolar (lauril, palmitin și stearilamină). Aminele sînt cu atît mai active cu cît este mai lung radicalul apolar. Sub opt atomi de carbon în lanț, însușirile colectoare sînt slabe. Proprietățile colectoare cresc în limitele 8—18 atomi de carbon. Scăderea proprietăților colectoare peste 18 atomi de carbon este determinată de scăderea solubilității aminelor și sărurilor respective. Introducerea unei legături duble în radicalul apolar, înrăutățește activitatea de flotare a aminelor.

Astfel, oleilamina nesaturată este mai slab colector decît stearilamina saturată.

Ramificarea radicalului apolar de asemenea reduce activitatea. Atunci cînd amina se află în întregime în forma moleculară ( $pH = 11$ ), schimbarea flotabilității mineralului cu schimbarea lungimii radicalului apolar nu depinde de însușirile suprafeței mineralului și este determinată de posibilitatea formării unui strat compact de colector. Sub acest aspect, aminele primare cu catena liniară formează cele mai dense strate de adsorbție la suprafața mineralelor.

Aminele cu radical apolar scurt se dizolvă bine în apă, pe măsura alungirii radicalului solubilitatea aminelor scade.

În soluțiile apoase, aminele formează ionul complex  $RNH_3^+$ . Constantele de disociere ale aminelor primare sînt relativ identice, respectiv  $4 \cdot 10^{-4}$ . Pentru flotație se folosesc clorurile sau acetatii aminelor ca fiind mai solubile. Soluțiile diluate ale aminelor sînt stabile, la concentrații ridicate se formează soluții coloidale ce conțin micle ionice și moleculare.

Valoarea concentrației critice a soluțiilor stabile, fiind în același timp și limita de solubilizare în apă a aminelor, este invers proporțională cu lungimea radicalului apolar al aminei.

Luînd spre exemplu laurilamina, se poate arăta că la concentrații ridicate, cînd se formează soluții coloidale, amina există sub două forme micelare: prima — micle ionice apar după realizarea concentrației critice. Miclele ionice se formează datorită unirii ionilor de laurilamină  $RNH_3^+$ . Pe măsura creșterii concentrației se formează micle de tipul doi — agregate mari de molecule nedisociate de laurilamină.

Pentru a lămurii mecanismul de colectare a reactivului cationic trebuie știut în ce formă se află el în soluția apoasă în funcție de  $pH$ .

Din figura 6.12 unde se prezintă echilibrul în soluție al laurilaminei, concentrație  $10 \text{ g/m}^3$ , rezultă că  $pH$ -ul schimbă forma de prezență a laurilaminei în soluție. Concentrația ionului  $RNH_3^+$  rămîne constantă în mediu acid și în cel alcalin pînă la  $pH = 8,5$ .

Concentrația aminei  $\text{RNH}_2$  dizolvată este foarte redusă în mediu acid și crește atingând maximum la  $\text{pH} = 9$ , rămânând apoi constantă. Amina insolubilă în aceste condiții apare la  $\text{pH} = 8$ , atingând concentrația maximă la  $\text{pH} = 9$ .

Astfel, forma ionică predomină în mediu acid și slab alcalin până la  $\text{pH} = 9$ . Aminele prin dizolvare în apă reduc tensiunea superficială, reducerea ce se manifestă mai pregnant în mediu alcalin.

Se presupune că  $\text{pH}$ -ul optim al flotării este determinat de forma de fixare a colectorului pe mineral. Dacă fixarea are loc în formă ionică, atunci densitatea maximă a stratului de colector și flotabilitatea maximă se obține în mediu acid și slab alcalin. Dacă fixarea colectorului are loc în formă moleculară, atunci optimul flotației are loc la acele valori  $\text{pH}$  ce corespunde unei concentrații mari de colector în formă moleculară și apoi unor valori reduse ale potențialului electrocinetic al suprafeței mineralului.

În tulburelile foarte acide și foarte alcaline, colectorii cationici nu au eficacitate. De exemplu, cuarțul și oxizii de fier flotează bine la  $\text{pH} = 6-8$ , iar beriliul, spodumenul și feldspatul la  $\text{pH} = 9-9,5$ . Dar această regulă nu întotdeauna este valabilă. Așa de exemplu, mineralele oxidate de zinc (smitshonit și calamină) flotează bine la  $\text{pH} = 10,5-11,5$ , iar calcitul flotează la  $\text{pH}$  peste 11,5. Flotația maximă a cerusitului în lipsa ionilor de  $\text{S}^{2-}$  are loc la  $\text{pH} = 7,5-8,5$ , iar în prezența acestora în concentrații mari precum și a ionilor  $\text{HS}^-$ , are loc la  $\text{pH} = 10-12$ .

Cationii metalelor trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) deprezează flotația cuarțului oxizilor de fier și silicaților cu colectori cationici.

Cationii metalelor alcaline pămîntoase au acțiune diferită. Așa de exemplu, ionii de calciu nu influențează flotația cuarțului, feldspatului, beriliului, însă ei deprezează flotația spodumenului și oxizilor de fier și activează flotația biotitului.

Acidul fluorhidric și fluorura de sodiu în amestec cu acidul clorhidric, în consumuri sub 500 g/t, înrăutățesc flotația silicaților, iar la consumuri mai mari (1,5—3 kg/t HF) activează flotația feldspaților și beriliului și deprezează cuarțul și spodumenul.

Densitatea stratului de colector cationic (% din strat saturat) ce asigură extracția maximă, diferă astfel: cuarț 5%, feldspat, biotit, spodumen, beriliu 8—10%; martit, hematit 15%; magnetit 50%. Prin spălare peste 60—70% din reactivul adsorbit se înlătură de pe mineral.

Mecanismul de acțiune a colectoarelor cationici este încă insuficient studiat.

S-a stabilit că în mediu acid și slab alcalin ei se fixează în formă ionică, iar în mediu puternic alcalin în formă moleculară. Se consideră că fixarea în formă ionică reprezintă o adsorbție electrostatică, iar fixarea în formă moleculară se datorește legăturii prin hidrogen.

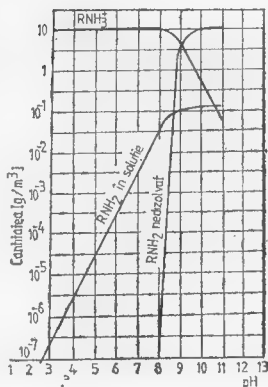


Fig. 6.12. Echilibrul  $\text{RNH}_3\text{Cl}$  în soluție (concentrație inițială de  $\text{RNH}_3\text{Cl}$  10 g/m³).

În mediul alcalin, concentrația formei moleculare crește la  $pH$  peste 8. Adsorbția are loc prin fixarea radicalului apolar pe stratul de ioni de amină adsorbiți la suprafața mineralului. În mediu puternic alcalin, concentrația ionilor este foarte redusă, deci și posibilitatea de adsorbție a aminei libere este redusă, ceea ce conduce la extracție redusă. Prin urmare în mediu alcalin stratul de adsorbție este format din ioni și molecule de amine.

Cu cât mai puțini cationi de amină vor fi în acest strat cu atât mai slab se fixează amina liberă la interfața mineral-soluție [83].

Creșterea densității stratului de colector pe mineral crește flotabilitatea, iar la fixarea sub formă ionică creșterea sarcinii negative a suprafeței minerale mărește atât densitatea stratului de adsorbție cât și flotabilitatea.

Colectorii cationici se pot folosi atât la flotația minereurilor nesulfurice cât și a celor sulfurice. În străinătate colectorii cationici se folosesc la flotația cuarțului din minereuri de fier, a fosforitelor, beriliului, mineralelor oxidate de zinc și a sărurilor solubile.

Cu deosebit succes colectorii cationici flotează cuarțul și silicații. Este rațional ca ei să fie utilizați la separarea sulfurilor de cuarț, a talcului și micii de feldspat și caolin etc. Are perspectivă folosirea colectorilor cationici la flotația minereurilor de metale rare. Cu amine se poate separa berilul și feldspatul de cuarț, se poate separa mica de piroclor în mediu alcalin. Este eficace folosirea aminelor primare la flotația silvinitei. În SUA cu succes se folosesc aminele la flotația fosforitelor. Consumul de colector este 50—250 g/t. Unele amine posedă însușiri de spumare, dar pentru flotație este necesară și dozarea spumantului.

În țara noastră nu se fabrică până în prezent amine. În URSS este organizată producția aminelor primare și a aminelor din acizi carboxilici.

Aminele primare sînt cele mai puternice colectoare și se pot folosi la cele mai multe minerale.

**Colectorul cationic ANP** ( $C_{11}H_{29}NH_3Cl$ ) se obține din parafină prin nitrare cu acizi azotici, urmată de reducerea nitroparafinelor la amine cu hidrogen sub presiune și de prelucrarea în metanol, acid clorhidric sau cu clorură de amoniu.

**Colectorul cationic IM-11** ( $C_{13-16}H_{27-33}NH_3Cl$ ) se obține prin clorurare cu clor gazos a amestecului de parafine  $C_{13}-C_{16}$ , urmată de tratarea cu amoniac.

IM-11 și ANP s-au dovedit buni colectori la flotația minereurilor de fier, a fosforitelor, minereurilor de metale rare ș.a.

În SUA, laurilamina  $C_{12}H_{25}NH_2$  se sintetizează din ulei de cocos. Sărurile laurilaminei de exemplu  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$  se dizolvă în apă.

În SUA, firma Cyanamid produce colectorii cationici: Aeromin 3035 și 3037. Ei posedă și însușiri spumante.

**Aeromin 3035** este o pastă fluidă de culoare maro, cu densitate 0,92 g/cm<sup>3</sup> și indice de neutralizare 176. Este insolubil în apă, dar după tratare cu acid acetic 17 kg/100 kg aeromin 3037, ori după tratare cu acid clorhidric, se dizolvă bine.

**Aeromin 3037** este o pată viscoasă de culoare maro și cu densitate 0,94 g/cm<sup>3</sup> și indice de neutralizare 155. Este solubil în apă, se dozează în soluție 5—10%.

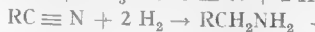
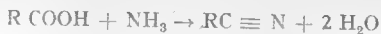
Reactivii 3035 și 3037 se mai pot doza prin dizolvare în petrol, spumant. Consumul lor este 50—250 g/t.

Aeromin 3037 se dozează la flotația cuarțului din concentratele de fosfați, a piritei din minereuri argiloase dozînd ca regulator soda ( $pH$  =



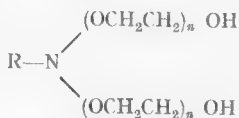
9,2—9,5), precum și pentru flotarea mineralelor oxidice de zinc după o prealabilă deșlămare și sulfurizare. Aeromin 3035 și 3037 se mai dozează și la filtrarea suspensiilor fine de argilă.

**Amine primare din acizi carboxilici** se obțin catalitic după reacțiile:



S-au obținut amine primare din acizi carboxilici fracție  $\text{C}_7\text{—C}_9$  și  $\text{C}_{16}\text{—C}_{20}$ .

Pentru o mai bună solubilizare a aminelor obținute din acizi grași superiori, acestea se etoxilează. De exemplu, tallamina polietoxilată are formula:



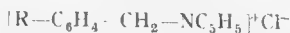
în care R este grupa alchil grasă a uleiului de tall;  $n = 12$

S-a dovedit un bun colector pentru apatită și ca agent de îmbunătățire a acțiunii colectoare a aminelor, în cazul flotării minereurilor de fier.

**Săruri ale aminelor** sînt derivați ai sărurilor de amoniu în care în ionul de amoniu hidrogenii sînt substituiți de radicali apolari. Din această grupă face parte halogenamina de cocos (K-1262) cu formula structurală:



**Reactivul K-1262** are catenă cu 13 atomi de carbon. Este recomandat drept colector pentru săruri. Katapin A — clorură de paraalchilbenzilpiridină cu formula:



în care R este radical alifatic cu 12—18 atomi de carbon. Se obține prin alchilarea benzenului cu amestec de olefine  $\text{C}_{12}\text{—C}_{18}$ , urmată de clormetilare și condensarea amestecului cu piridină.

**Katamin A** — clorura de para-alchilbenziltriethylamoniu cu formula:



în care R este radical alifatic cu 12—18 atomi de carbon.

Se obține prin alchilarea benzenului cu olefine  $\text{C}_{12}\text{—C}_{18}$ , urmată de clormetilarea alchilbenzozilor și condensarea cu trietilamină.

**Acidul paratolilarsonic** se folosește ca reactiv la flotația minereurilor de staniu.

Se obține prin condensarea paratoluidinei diazotate cu trioxid de arsen. Are formula:  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—AsO}_3\text{H}_2$

## 6.5. Colectori apolari și cu compoziție nedefinită

Hydrocarburile apolare reprezintă reactivi colectori ce nu disociază în ioni, sînt greu solubile în apă și nu au compoziție chimică constantă.

Colectorii apolari nu au grupe solidofile, nu reacționează chimic cu mineralele și nu formează la suprafața lor strate de adsorbție orientate.

Fixarea pe minerale a colectoarelor neionogeni are loc cu atât mai ușor cu cât este mai puțin hidratată suprafața mineralelor. În categoria acestor minerale intră: cărbunii, grafitul, sulful, diamantele, molibdenul și alte minerale ce cristalizează în straturi moleculare și în strate. Din această cauză colectorii apolari nu pot fi utilizați la flotația mineralelor oxidice (barită, calcită, cerusită, malahit ș.a.), precum și pentru flotația oxizilor (cuarț, cuprit, casiterit ș.a.).

În unele cazuri ei se folosesc pentru amplificarea acțiunii colectoare a colectoarelor eteropolari, pentru solubilizarea acizilor carboxilici, precum și pentru obținerea unor spume mai sfărâmițoase.

Mecanismul amplificării acțiunii colectoare de către colectorii apolari constă în înfășurarea de către aceștia a suprafețelor hidrofobizate de colectorul eteropolar. Picăturile de ulei ridicând hidrofobitatea mineralului prin etalarea pe radicalul apolar, ușurează fixarea lui pe bula de aer.

Folosind hidrocarburi, ca de exemplu petrol pentru dizolvarea acizilor carboxilici (acidul oleic), se observă de asemenea o creștere a extracției mineralelor. În prezența picăturilor de petrol, ce conțin acid oleic dizolvat în ele, moleculele de acid oleic se adsorb la suprafața picăturilor astfel încât partea polară este îndreptată în faza apoasă. La contactul picăturilor cu mineralul, acidul oleic se fixează pe acesta prin intermediul grupei polare a moleculei, iar petrolul se va întinde pe suprafața mineralului acoperită de acid oleic, ridicând astfel hidrofobitatea particulelor.

Având în vedere că rezultatul final — formarea filmului de colector apolar pe mineral depinde de udabilitatea suprafeței, o importanță deosebită o are acțiunea prealabilă cu această suprafață a unor substanțe tensioactive care înaintea contactului mineralului cu reactivul apolar într-o oarecare măsură au redus udabilitatea (de exemplu acțiunea xantogenatilor urmată de cea a petrolului).

S-a stabilit că reactivul apolar se fixează pe mineral concentrându-se în special pe perimetrul de udare. Contactul bulei de aer cu mineralul poate avea loc fără înlăturarea totală a uleiului.

Influența favorabilă a reactivilor apolari constă în reducerea în prezența lor a timpului de inducție și în creșterea forței de rupere dinamice și statice a bulei de aer de la particula minerală. Acest ultim factor are o deosebită importanță dacă avem în vedere prezența în mașinile de flotație a curenților turbulenți.

S-a stabilit dependența acțiunii în flotație de viscozitatea uleiului. Pe măsura creșterii viscozității uleiurilor crește hidrofobitatea suprafeței mineralelor, însă scade capacitatea de emulsionare a reactivului apolar.

Ca reactivi secundari se mai pot folosi reactivi neionogeni polari — apolari, care se coadsorb în filmul de colector, prin coadsorbție înțelegându-se rezultatul acțiunii de dispersie dintre grupele apolare ale colectorului primar și ale celui secundar, ceea ce duce la asocierea lor, asociere ce duce la întărirea stratului de colector la suprafața mineralului.

Efectul maxim de asociere a grupelor apolare se obține atunci când la colectorul primar, de exemplu cu radical alifatic normal, se adaugă reactiv cu radical analog, de exemplu *n*-alcool.

Acțiunea de flotație este determinată de lungimea și structura radicalilor apolari ai colectoarelor suplimentari și de concentrația colectorului primar [84].

Selectivitatea colectoarelor apolari este redusă și practic determinată de gradul de hidrofobitate a mineralului pe care se fixează. În afară de aceas-

ta, pentru fixare este necesar ca mineralul să fie foarte hidrofob, fapt pentru care colectorii apolari sînt puțin răspîndiți. Astfel, sulfurile pot flota cu reactivi apolari numai după hidrofobizarea cu xantogenați la consumuri ridicate, de unde rezultă că îngrădirea folosirii lor este determinată de lipsa grupei solidofile. Acest dezavantaj poate fi eliminat prin emulsionarea colectorului apolar în soluții apoase de colector eteropolar. Cu ocazia emulsionării, moleculele colectorului eteropolar se adsorb la interfața ulei-apă orientînd grupele solidofile spre faza apoasă, ceea ce facilitează contactul cu mineralul deoarece picăturile de ulei se pot fixa prin intermediul grupelor solidofile.

Folosirea hidrocarburilor apolare la flotația cu xantați a minereurilor sulfurice monometalice permite îmbunătățirea flotabilității particulelor grobe și concreșterilor. Uleiurile apolare se introduc în flotație după prelucrarea turburelii cu xantogenați. Acest procedeu poate fi folosit la flotația minereurilor de cupru, cupru-molibden și cupru-plumb.

Adăugarea reactivilor apolari în cazul folosirii la flotație a uleiului de pin, xilenolului și altor spumânți, înrăutățește spumarea și frecvent conduce la scăderea extracției.

Înlocuirea acestor spumânți cu spumânți neionici asigură o mai bună spumare și extracție în prezența reactivilor apolari dintre care îi prezentăm pe cei mai folosiți în practică.

**Petrolul lampant** este un amestec de hidrocarburi apolare, fracția 150—300°C, cu densitate 0,82—0,84 g/cm<sup>3</sup>. Nu posedă însușiri spumante, reduce volumul și stabilitatea spumei, de aceea folosirea lui drept colector are loc împreună cu un spumant. Frecvent se folosește la flotația minereurilor nesulfurice ca solvent organic al acidului oleic și altor colectori greu solubili, în vederea îmbunătățirii dispersării lor. Consumul la flotația molibdenitului este 0,1—0,3 kg/t, iar la flotația cărbunelui 0,5—1 kg/t.

S-a stabilit că la flotația mineralelor apolare inclusiv a molibdenitei, fracțiunile cu temperatura de fierbere diferită posedă însușiri de flotație diferite. Frațiunile cu temperatura de fierbere sub 150°C sînt mai puțin eficiente și interes practic posedă cele cu temperatura de fierbere peste 150°C. Componentul principal în toate fracțiunile de petrol sînt *n*-parafinele și izoparafinele și conținutul lor este mai ridicat în fracțiile cu temperatură de fierbere mai ridicată.

Toate parafinele, de la octan la hexadecan sînt flotoactive pentru molibdenit. Pentru a obține extracție ridicată a molibdenitului este necesar ca petrolul să conțină peste 80—85% parafine C<sub>8</sub>—C<sub>14</sub>. Însușirile de flotație ale petrolului se îmbunătățesc cu creșterea în parafină a raportului C<sub>CH<sub>4</sub></sub> : C<sub>CH<sub>3</sub></sub>. Frațiunile cu temperatura de fierbere ridicată în care acest raport a fost 4—4,5 au dat extracție mai ridicată de molibdenit.

**Uleiul de transformator** se obține prin distilarea păcurii. Se supune purificării prin tratare cu acid sulfuric, urmată de neutralizarea cu alcalii. Se folosește la flotația molibdenitei, sulfului, grafitului.

**Uleiul de vaselină** este un ulei de distilare tratat cu acid sulfuric și care a rezultat din țitei cu punct de congelare redus. S-a încercat la flotația minereurilor sulfurice în combinație cu xantogenatul butilic, permițînd îmbunătățirea flotației fracțiilor grobe și a concreșterilor și creșterea extracției cuprului și molibdenului.

**Motorina** este fracția de la distilarea directă a țiteiului, ce se extrage la temperatura de peste 300°C. Se folosește la flotația cărbunilor.

În grupa colectoarelor cu compoziție nedefinită sînt cuprinși colectorii cu compoziție complexă și neconstantă, de obicei cu greutate moleculară mare, așa-zisele *gudroane* rezultate la distilarea turbei, șisturilor, uleiului, lemnului. La începuturile flotației au avut o largă folosire, îndeplinind atît funcția de colector cit și de spumant deoarece au în compoziția lor o anumită cantitate de substanțe tensioactive.

Acești reactivi de obicei conțin fenoli, crezoli și puțin acizi carboxilici, de aceea nu sînt strict apolari. Întrebuințare mai mare are *gudronul de turbă* la flotarea apatitului, baritului, cerusitului, mineralelor oxidate de plumb, cupru ș.a. Gudronul de turbă de obicei conține hidrocarburi neutre, acizi organici, fenoli, ș.a. La flotația apatitei, baritei și altor minerale, gudronul de turbă poate înlocui acidul oleic. Se poate folosi la flotația minereurilor sulfurice oxidate. Este în același timp spumant și colector. Trebuie folosit ca emulsie cu petrol sau în soluție apoasă alcalină.

**Gudronul din șisturi bituminoase** conține fenol, crezol, compuși sulfurici. Se folosește la flotația minereurilor plumboase oxidate, iar în amestec cu păcură sau țîci la flotarea minereurilor oxidate de stibiu și stibiu-mercur.

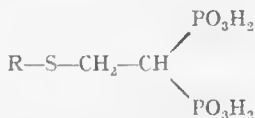
## 6.6. Colectori cu compoziție necunoscută sau cu acțiune slab studiată

**Acizii difosfonici** sînt o nouă clasă de colectori eficienți la flotația casiteritului, fluorinei, fosforitelor și a unor minerale oxidice de metale neferoase.

Acești colectori sînt mai eficienți decît acidul stirolfosfonic atunci cînd în calitate de regulatori se folosesc fluorurile. Cu creșterea lungimii lanțului hidrocarburic de la  $C_5$  la  $C_8$  puterea colectoare crește, după care începe să scadă.

Compușii cu structură ramificată, ciclică, ori aromatică sînt mai puțin eficienți. Studiul combinației reactivilor cu scopul stabilirii unor compuși stabili a condus la sinteza unui colector ce conține 1-hidroxi-*alchiliden* — 1,1 acizi difosfonici cu 7—9 atomi de carbon în radicalul hidrocarburic, denumit **Flotol — 7,9**.

**Colectorul Flotol 7,9** este un *alchilthioalchiliden* 1,1 al acizilor difosfonici cu formula:

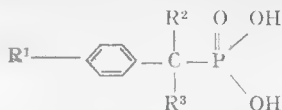


în care: R este radicalul hidrocarburic, în cazul concret al Flotolului 7,9 are 7—9 atomi de carbon.

Colectorul Flotol 7,9 a permis obținerea dintr-un minereu cu 0,7% Sn a concentratului de casiterit cu 25,6% Sn și extracție 82,7% față de concentrat cu 5,6% Sn și 82,9% extracție obținut cu acid stirolfosfonic.

Colectorul Flotol 7,9 se poate obține fie ca pulbere, fie în soluții cu concentrație 50%. Ambele forme prezintă toxicitate redusă și își păstrează însușirile la păstrare îndelungată [85].

Tot pentru minereuri cu casiterit precum și pentru minereuri cu scheelit, wolframit, ferberit, hubernit, ilmenit, rutil s-a propus o grupă de colectori, derivați ai acidului fosfonic cu formula generală



și cu diferite variante ale radicalilor  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  în care numărul atomilor de carbon nu depășește 6.

Avantajul colectoarelor propuși este selectivitatea lor mai ridicată comparativ cu a celor uzuali.

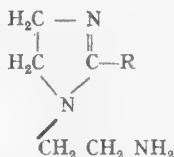
Astfel în condiții comparabile ( $\text{pH} \approx 4,5$ ; consum de colector 0,3 kg/t) folosirea în calitate de colector a acidului benzilfosfonic a condus la obținerea de concentrate cu 9,9% Sn, extracție 85,5%. La folosirea acidului  $\alpha$  hidroxibenzilfosfonic s-a obținut concentrat cu 9,0% Sn și extracție 90,8%.

Folosind reactivi cunoscuți — acid  $\beta$  stirenfosfonic, acid etilfenilfosfonic și acid alchilfosfonic, concentrarele au conținut 4,4; 5,8; 2,5% Sn și extracție 91,4; 89,8; 94,1%. Noii colectori se recomandă a fi folosiți cu spumant, de preferat metilizobutilcarbonil [86].

Dintre acizii aminofosfonici cu rezultate bune la flotația casiteritului dintr-un minereu cu hematită s-a verificat colectorul cu marca *Briquest* (acid etilhexilaminbisulfatmetilen fosfonic). Acest colector are însușiri de dispersare și defloculare, este stabil, își păstrează însușirile în soluții 10% timp de 10 săptămâni, nu este afectat de îngheț, se dizolvă în apă rece [87].

Combinatie **mercaptan cu imidazolină**, s-a folosit pentru creșterea extracției Au din minereuri.

Mercaptanul cu formula  $\text{R}-\text{SH}$  are radicalul alchilic cu 12—16 atomi de carbon, iar imidazolina cu formula generală:



în care: R este radical alchil ori alchenil cu 7—21 atomi de carbon.

Pe lângă colector se dozează și spumant polipropilenglicol cu greutate moleculară 425—772. Raportul colector:spumant 6 : 1 — 3 : 1. De preferat ca substanțele (mercaptan, imidazolin și spumant) să se amestece înainte de folosire. Se dozează la consum 22—220 g/t. Această combinație a permis creșterea extracției de la 58,4 la 81% Au, creștere explicată pe seama efectului sinergic al amestecului [88].

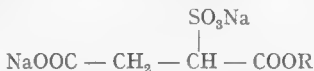
Colectori din seria **Orfom** sînt reactivi colectori sulfhidrici produși de Philip Chemical Co.

Reactivi ca *Orfom MCO*; *Orfom CO 300*; *Orfom CO 400*; *Orfom CO 800* sînt deosebiți a înlocui xantații, ditionosfații și tionocarbamații.

Încercat la prepararea unor minereuri aurifere Orfom CO 800 a permis creșterea extracției de metal cu pină la 14%. Noii colectori se pot folosi în combinație cu xantații și diziofosfații [89, 101].

**Eterii acidului sulfosuccinic**, cu lungimea radicalului alchilic peste  $C_6$  au o largă întrebuințare ca agenți de spălare și umectare.

Pentru flotație s-au încercat săruri de sodiu cu lungimea radicalului  $R = 6-18$  cu formula:



Au fost încercate produse sintetizate din fracțiuni tehnice de izoalcooli  $C_{12}-C_{16}$ , produs secundar de la fabricarea alcoolului izooctilic, fracțiuni pe bază de alcooli  $C_{10}-C_{20}$ . Sărurile de sodiu din alcoolii menționați s-au dovedit colectori selectivi pentru flotația baritei și fluorinei din minereuri [90].

**Colector MIG-4E** face parte dintr-o nouă clasă de reactivi colectori compuși nesaturați cu grupă solidofilă acetilenică avînd formula:



în care:  $R$  este  $C_4H_9$ .

Se folosește drept colector la flotația minereurilor de  $Cu-Mo$ ,  $Pb-Ag$ ,  $Bi-Ag$ .

Deosebirea esențială a grupei sale funcționale, comparativ cu reactivii cunoscuți, este lipsa în aceasta a atomilor donoro activi (S, N, O).

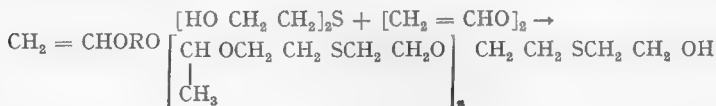
Rolul centrilor de reacție în reactivul MIG-4E îl îndeplinesc grupele etilenă și acetilenă [91].

**Colectorul MIG-4E** se dozează sub formă de emulsie apoasă în concentrație 1—5%. De regulă se dozează drept colector suplimentar împreună cu xantații, el dozîndu-se în moară, iar xantații la celule. În cazul minereurilor sărace de  $Cu-Mo$  se dozează ca reactiv colector primar, reactiv secundar fiind petrolul. Din cercetări au rezultat avantajele reactivului MIG-4E cum sînt: puternica acțiune colectoare față de  $Au$ ,  $Ag$ , sulfuri de  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Mo$ ,  $Re$ ,  $Bi$ ; acțiune slabă colectoare față de pirită și blendă; sinteză simplă, toxicitate moderată.

**Sarea trietanolamină a alchilsulfatului** se obține prin sulfatarea alcoolilor grași, fracție  $C_{10}-C_{18}$ , cu amestec gazos ce conține 6—9% (volumice) de anhidridă sulfurică la 45—50°C, urmată de neutralizarea cu trietanolamină la 35—50°C. Produsul are formula  $ROSO_3NH(CH_2CH_2OH)_3$ , în care  $R = C_{10}-C_{18}$ .

Acțiunea colectoare a produsului a fost verificată pe minerale ca: columbit, casiterit, turmalină, barit, cuarț, microclin, muscovit, galenă, calcopirită, dozîndu-se în soluție apoasă cu concentrația 1%. S-a dovedit a fi un bun colector atît pentru minerale nesulfurice, cît și pentru cele sulfurice la  $pH = 3-4$ . S-a dovedit mai eficient decît colectoriî tradiționali ca ANP, asparal F, fiind și mai puțin toxic decît aceștia [92].

**Politioacetali** rezultă din combinația tioglicolilor cu eterul divinilglicolic după reacția:

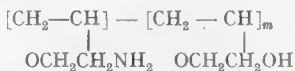


La flotația unui minereu de cupru-zinc folosind colectori polioacetali s-au obținut extracții cu 20% mai mari decât folosind xantat butilic [93].

**O, N-dialchiltionuretan** cu formula  $R_1NH - C(=S) - OR_2$ , în care  $R_1$  și  $R_2$  sînt radicali alchilici simpli ori ramificați.

La consumuri de 5—100 g/t permit creșterea selectivității flotației (conținutul de fier în concentratele sulfurice se reduce de 2—3 ori) [102].

**Sooligomeri ai eterului 2-aminoetilvinilic** cu eterul monovinilic al etilenglicolului cu formula



în care  $n = 15-79$  moli %;  $m = 21-85$  moli % cu masa moleculară 1000—2000.

Sînt recomandați ca microadaos (1 g/t) către xantatul butilic și permit o creștere a extracției de metal la flotația minereurilor de plumb-zinc.

## 7. REACTIVI MODIFICATORI

### 7.1. Clasificarea și generalități privind mecanismul de acționare

Flotarea selectivă a mineralelor fără flotabilitate naturală nu este posibilă de efectuat numai cu colectori și spumanti. Diferențele necesare în flotabilitatea mineralelor, determinate de valoarea sorbtiei reactivilor colectori și de gradul de hidrofilitate a suprafețelor neacoperite de colector, se obțin ca rezultat a acțiunii comune a colectoarelor și modificatoarelor reactivi ce îndeplinesc diferite funcții. Folosind reactivi regulatori, realizăm o creștere a selectivității acțiunii colectoarelor.

Gradul de hidrofobizare a suprafețelor depinde de mulți factori și este determinat de: compoziția ionică a rețelei cristaline, acțiunea oxigenului aerului, a sărurilor minerale.

Îndeplinindu-și funcțiile lor, reactivii modificatori acționează cu mineralele, cu colectorii și ionii prezenți în turbureală, această acțiune având în marea majoritate un caracter chimic. Favorizând selectivitatea acțiunii colectorului, modificatorul trebuie să fie el însuși selectiv. Drept reactivi modificatori se folosesc substanțe chimice diferite după compoziție, structură, proprietate: electroliți anorganici — acizi, alcalii, săruri și substanțe organice — tanin, amidon etc.

O divizare strictă a reactivilor modificatori după acțiunea lor asupra procesului de flotare nu este posibilă, deoarece în condiții determinate unul și același modificator poate îndeplini funcții diferite. Legat de aceasta, clasificarea în activanți, depresanți și regulatori  $pH$ , acceptată de practică, este destul de limitată și se bazează în special pe rolul pe care îl îndeplinește reactivul în fiecare caz concret. Dar acțiunea reactivilor modificatori se schimbă mult în funcție de natura mineralelor supuse flotației, tipul colectorului folosit, compoziția ionică a turburelei,  $pH$ -ul turburelei precum și de însuși concentrația modificatorului. De aceea unul și același reactiv în unele cazuri poate fi activant, în altul depresant, *V.I. Klassen* împarte reactivii modificatori după compoziția chimică în: electroliți și neelectroliți [18].

În ultimul timp s-au efectuat multe cercetări privind acțiunea modificatoarelor în flotația mineralelor sulfurice și nesulfurice. S-a determinat că aproape toți modificatorii disocieriabili au în compoziția lor o grupă activă și în special aceasta este o grupă de ione modificatori, care prin disociere au acțiune activantă sau depresantă asupra mineralelor. Așa de exemplu cianurile ca depresant a blendei, piritei și unor sulfuri de cupru din minereurile cupro-zincoase sau complexe, au grupa activă anionii  $CN^-$  care au ac-



țiune depresantă. Acțiunea depresantă a  $K_2Cr_2O_7$  și  $K_2CrO_4$  asupra flotației glenei și piritei cu xantogenati se datorează prezenței anionilor  $CrO_4^{2-}$ . În cazul folosirii sulfatului de cupru pentru activarea blendei, acțiunea activantă este determinată de cationii  $Cu^{2+}$ , iar la folosirea sulfatului de zinc ca depresant pentru mineralele de cupru și a blendei, depresarea este realizată de cationii  $Zn^{2+}$ . În afară de modificatorii prezentați, a căror acțiune este determinată de prezența unor ioni diferiți ce apar ca rezultat al disocierii sau hidrolizei în soluții apoase, în practică se folosesc modificatori organici nedisociabili: tanin, guebracho, dextrină, amidon etc., reactivi ce își manifestă acțiunea depresantă datorită formării particulelor coloidale ca urmare a dozării lor.

Trebuie avut însă în vedere că acești reactivi în unele cazuri pot fi puternici activanți. Așa de exemplu taninul la flotația cu colector anionic (izoortilfosfat de sodiu) depresează puternic calcita și apatita, pe cînd la flotația cu colectori cationici activează puternic aceste minerale.

Unii modificatori cum sînt acizii și alcaliile servesc pentru reglarea  $pH$ -ului mediului de flotație.

După caracterul grupelor active și a funcțiilor ce le îndeplinesc în flotație [94], reactivii modificatori s-ar putea împărți în patru grupe:

- modificatori cationici, a căror cationi au acțiune puternică asupra flotației; în această grupă se încadrează majoritatea sărurilor solubile ale metalelor polivalente, ca de exemplu: sulfatul de cupru, sulfatul de zinc ș.a.;

- modificatori anionici, a căror anioni au acțiune asupra flotației; în această grupă se încadrează majoritatea sărurilor metalelor monovalente, ca: silicatul de sodiu, sulfura de sodiu, bicromatul de potasiu, cromatul de potasiu, cianura de sodiu, hexametafosfatul de sodiu, fluorura de sodiu, silicofluorura de sodiu ș.a.;

- modificatori nedisociabili, care acționează asupra procesului formînd particule coloidale, printre care: amidonul, dextrina, taninul ș.a.;

- regulatori ai  $pH$ -ului mediului.

Probabil că mai rațională ar fi clasificarea reactivilor modificatori, funcție de structura lor chimică, în două grupe: anorganici și organici.

*Modificatorii anorganici* se pot împărți în acizi, alcalii și săruri ale metalelor.

Acizii și alcaliile în principal au rol de regulatori ai  $pH$ -ului mediului, pe cînd sărurile metalelor grele, alcaline și alcalinopămîtoase în diferite stadii ale procesului de flotație, au rol de activanți sau depresanți.

Grupa *compușilor organici* cu greutate moleculară mare, funcție de grupele polare ( $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-CO$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH$ ,  $-SO_3H$  ș.a.), capabile să hidrateze, se pot împărți în:

- polimeri neionogeni ce conțin grupe polare hidrofile neionogene  $-OH$ ,  $=CO$ ,  $-COH$  ș.a.;

- polimeri anionici ce conțin grupe polare hidrofile  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  ș.a.;

- polimeri cationici ce conțin grupe hidrofile polare cationice  $-NH_2$ ,  $=NH$ ;

- polimeri amfoteri ce conțin grupe hidrofile anionice și cationice.

Din categoriile polimerilor neionogeni fac parte amidonul, dextrina, taninul, oxietilceluloza, oximetilceluloza, alcoolul polivinilic etc.

Polimerii anionici se pot împărți în două grupe: *carboxilici* și *sulfato-sulfonici*. Din prima grupă fac parte carboximetilceluloza, carboxietilceluloza și sărurile de natriu ale acizilor poliacrilic, eterul ftalic al celulozei etc.

Din a doua grupă fac parte — sulfatul de celuloză, etan sulfonatul de celuloză etc.

Polimerii cationici și amfoteri nu prezintă încă importanță pentru flotație.

Reactivii modificatori își exercită funcția în mod diferit:

— pot acționa asupra suprafeței mineralului schimbând compoziția ei chimică, realizând prin aceasta o amplificare ori înrăutățire a acțiunii mineralului cu colectorul; așa de exemplu: acțiunea activantă a sulfatului de cupru asupra blendei, când se formează o peliculă de sulfură de cupru ce acționează cu xantogenatul și acțiunea depresantă a cianurii care dizolvă această peliculă de sulfură de cupru, reducând fixarea xantogenatului;

— modificatorii pot înlătura colectorul fixat pe mineral, împiedicând astfel flotația; o asemenea acțiune are loc de exemplu în cazul introducerii în turbureală a sulfurii de sodiu când ionii de sulf și sulfhidrici înlătură xantogenatul de la suprafața mineralelor;

— modificatorii pot schimba flotabilitatea mineralelor independent de acțiunea lor cu colectorii; această acțiune este posibilă deoarece neomogenitatea suprafeței mineralelor permite fixarea concomitentă a colectorului și modificatorului, fixare ce poate amplifica sau reduce efectul hidrofobizant al colectorului;

— unii modificatori acționează asupra mediului schimbând pH-ul, astfel influențând starea reactivului colector și hidrofobitatea mineralului;

— unii reactivi modificatori influențează asupra procesului de formare a spumei, stabilitatea și gradul de dispersie a bulelor de aer influențând mineralizarea și timpul de inducție;

— unii reactivi modificatori conduc la floculara selectivă a suspensiilor fine înainte de flotare.

Sînt cazuri cînd unul și același modificator acționează asupra comportării mineralului, în mai multe forme.

## 7.2. Activanți și acțiunea activantă a reactivilor modificatori

Activanții sînt reactivii ce facilitează fixarea colectoarelor pe minerale.

Mecanismul acțiunii activante a reactivilor modificatori [95] constă în mai multe forme de acționare.

1. Creșterea sub acțiunea reactivilor modificatori activanți a cantității centrilor de adsorbție orientată a colectorului la suprafața mineralului. Aceste procese decurg prin chemosorbție ori reacție de schimb. Reactivul modificator introdus în turbureală, influențînd compoziția fazei lichide afectează și suprafața particulelor solide. Astfel acționează sulfatul de cupru asupra blendei, conducînd la activarea acesteia, ceea ce facilitează fixarea xantogenatului:



Studiind activarea blendei cu ioni  $\text{Cu}^{2+}$ , prin metoda rezonanței electronice de spin (RES), s-a stabilit că interacțiunea ionului  $\text{Cu}^{2+}$  cu rețeaua

ZnS poate avea loc și prin captarea de către  $\text{Cu}^{2+}$  a unui electron din rețea, integrându-se în aceasta sub formă de  $\text{Cu}^+$  monovalent după următorul mecanism:



De aici probabilitatea activării blendelor cu ioni  $\text{Cu}^{2+}$  printr-un schimb ionic cu  $\text{Zn}^{2+}$  din rețea, urmată de o reducere a  $\text{Cu}^{2+}$  la  $\text{Cu}^+$  și integrarea acestuia în rețeaua blendei [96].

Activarea blendei cu ioni de cupru poate avea loc chiar în zăcămint. Asemănător poate avea loc activarea piritei cu ioni de cupru, precum și schimbul de cationi de calciu, fier la suprafața cuarțului și altor silicați.

Înlocuirea ionilor de zinc și fier de către ionii de cupru este posibilă deoarece sulfura de cupru este mai puțin solubilă decât sulfura de zinc și de fier.

Ralston I., ș.a. consideră că acțiunea ionilor de metale grele  $\text{Me}^{+2}$  ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ) cu sulfura de zinc are loc în două stadii ca rezultat al reacției de schimb și procesului de oxido-reducere, ce conduc la formarea sulfului elementar  $\text{S}^0$  [97].

Activitatea sulfurilor de fier este posibilă atât prin ioni de  $\text{Pb}^{+2}$  cât și prin ioni de  $\text{Cu}^{+2}$ . În prezența mineralelor de cupru cum ar fi covelina, calcozina sau calcopirita în minereurile polimetalice se ajunge la activarea piritei datorită reacției de schimb cu ionii de cupru din soluție, activare ce este nedorită, motiv pentru care se iau măsuri de dezactivare cu cianură, sulfură de sodiu, amoniac, etilendiamină ș.a. [98], cu scopul precipitării ionilor de cupru sub formă de hidroxid, carbonat ori alte săruri cu solubilitate scăzută.

Toți ionii de metal se pot considera ca agenți de activare, dar numai puține metale se folosesc în acest scop. Seria de metale electromotoare prezentate mai jos pot fi folosite pentru a determina sensibilitatea oricărui metal ca agent de activare pentru un anume mineral [43].

Orice metal din serie va înlocui din soluție acele metale care apar sub el. Sărurile de cupru deci vor putea activa sulfurile de nichel, cobalt, fier și zinc înainte de flotarea cu xantați, și de fapt se utilizează în acest scop.

Seria metalelor electromotoare:

K, Na, Li	Cd	Hg	(H)
Ba, Sr, Ca	Fe	Ag	Cu
Mg, Al	Co	Pd	As
Mn	Ni	Pt	Bi
Zn	Sn	Au	Sb
Cr	Pb		

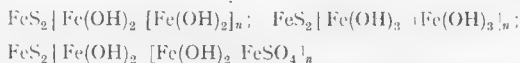
S-a stabilit că solubilitatea sulfurilor metalelor și xantogenaților metalelor este similară. Astfel, dacă sulfura metalului este mai puțin solubilă și xantogenatul va fi mai puțin solubil, de aceea pentru mineralele sulfurice orice substanță solubilă a metalului, ce dă cu ionii sulfului o sulfură mai puțin solubilă, va fi activant pentru această sulfură. De exemplu, pentru blendă, activanți pot fi nu numai ioni de cupru ci și ioni de plumb, argint, mercur, deoarece  $\text{PbS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  și  $\text{HgS}$  sint mai slabi solubili decât  $\text{ZnS}$ .

Ca urmare a acțiunii modificatorilor se poate schimba compoziția suprafeței la tratarea cu acizi ori cu reactivi sulfurizanți, când are loc înlăturarea ori împiedicarea acțiunii peliculelor hidrofiele de la suprafața mineralelor.

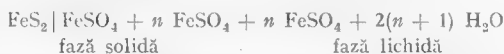
Astfel, prin dizolvarea stratului superficial depresant se explică acțiunea acidului sulfuric asupra piritei, cînd prin acțiunea oxigenului și apei cu pirita la suprafața mineralului se formează sulf-dosulfat de fier, iar în volumul lichidului acid sulfuric după reacția:

În mediul alcalin are loc neutralizarea acidului sulfuric și înlăturarea ionilor sulfat de la suprafața mineralelor de către ioni hidroxil, acțiune ce duce la formarea sulfidohidratului de fier mai puțin solubil:

La alcalinitate mai puternică a tulburelii, sulfidohidratul de fier este mai puțin solubil decât sulfidoxantogenatul de fier, de aceea ionii de xantogenat nu pot înlocui ionii de hidroxil și mineralul este depresat.



După adăugarea acidului sulfuric, peliculele de hidroxid feros (feric) sau sulfați bazici de fier se vor dizolva, iar ioni de hidroxil din sulfidohidrați se vor înlocui cu ioni sulfat, formându-se sulfidosulfați. În același timp are loc neutralizarea ionilor hidroxil din soluție, reducându-se alcalinitatea.



Deoarece solubilitatea sulfidosulfatului de fier este mai mare decât a sulfidoxantogenatului de fier, atunci ioni de xantogenat la alcalinitate redusă vor înlocui ioni sulfat în stratul superficial, adică după adăugarea acidului sulfuric are loc activarea piritei.

Activarea calcopiritei, acoperită de pelicule limonitice, poate avea loc prin tratare cu acid oxalic urmată de spălare. Solubilizarea peliculelor superficiale prin tratare acidă, crește flotabilitatea casiteritului, ilmenitului, corundului, wolframitului, fluorinei și altor minerale. Concentrații

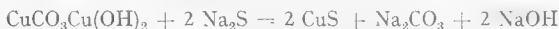
ridicate de acid sulfuric și clorhidric, folosite pentru solubilizarea peliculelor superficiale, facilitează solubilizarea mineralului, schimbându-i proprietățile de flotație. Concentrații de 1 g/l acizi se folosesc la flotarea selectivă și retratarea unor concentrate de metale rare. Concentrații ridicate de hidroxid de sodiu conduc la dizolvarea parțială a silicaților, ele folosindu-se pentru activarea selectivă a spondumenului. Acțiune solubilizantă posedă probabil nu numai acizii și alcaliile ci și modificatorii ce formează combinații complexe (fosfați, fluoruri) precum și gazele dizolvate în apă (acidul carbonic, oxigenul ș.a.).

Activarea cu sulfură de sodiu a unor minerale ale metalelor grele are loc pe seama transformării suprafeței oxidate în sulfurică. Procesul de sulfurizare este larg răspândit în practica flotației cu xantogenați a oxizilor de plumb și cupru și cu amine a oxizilor de zinc.

În reacția de sulfurizare participă ionii  $S^{2-}$  și  $HS^-$ . La acțiunea cu cerusitul, de exemplu, au loc reacțiile:



La acțiunea cu malahitul au loc reacțiile:



Viteza de sulfurizare pentru cerusit și crocoit este maximă la  $pH = 9,5$  adică atunci când conținutul ionilor  $HS^-$  este maxim. Pentru malahit, crizocol, piromorfit, viteza de sulfurizare scade cu creșterea  $pH$ -ului.

În afară de sulfură de sodiu se mai pot folosi hidrosulfura de sodiu, sulfură de calciu, sulfură de bariu ș.a. Adăosul de săruri de amoniu la sulfurizare este folositor.

Precipitarea, sau oxidarea ionilor ce împiedică sorbția colectorului, este un procedeu răspândit de activare a flotației. Precipitarea ionilor metalelor grele sub formă de hidroxizi, sulfuri, compuși complecși, se realizează dozând sodă calcinată, var, sulfură de sodiu, alcalii, substanțe organice.

La un surplus de ioni de sulf în turbureală, flotația mineralelor sulfurice este împiedicată.

Precipitarea în acest caz a ionilor sulfidrici cu săruri ale metalelor grele facilitează flotația mineralelor. De exemplu, folosirea sulfatilor feros sau de zinc permite activarea galenei în cazul când la măcinare s-a dozat sulfură de sodiu pentru prevenirea oxidării suprafeței sulfurice a mineralelor.

Mecanismul acțiunii sulfatului feros în acest caz constă nu numai în precipitarea ionilor sulfhidrici sub formă de  $FeS$  ci și în scăderea  $pH$ -ului și prevenirea oxidării suplimentare a galenei și altor sulfuri pe seama consumării oxigenului din turbureală pentru oxidarea fierului bivalent.

Dozarea acizilor și sărurilor în vederea reducerii  $pH$ -ului activează flotația mineralelor de cupru, depresate anterior cu sulfură de sodiu și săruri cianhidrice.

Reducerea  $pH$ -ului, scade disocierea acidului cianhidric și hidrolizează sulfura de sodiu. S-a stabilit că acțiunea depresantă a sărurilor meta-

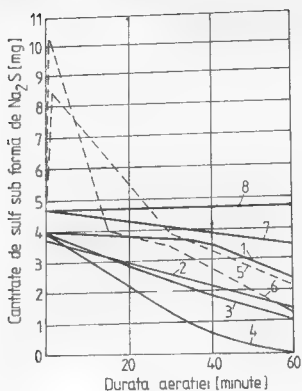


Fig. 7.1. Cinetica scăderii concentrației sulfurii de sodiu în prezența mineralelor (20 g în 250 cm<sup>3</sup> soluție): 1 — blendă; 2 — calcopirită; 3 — galenă; 4 — pirită; 5 — galenă prelucrată cu soluție 1% Na<sub>2</sub>S timp de 24 ore; 6 — calcopirită prelucrată cu soluție 1% Na<sub>2</sub>S timp de 24 ore; 7 — schimbarea concentrației soluției de sulfură de sodiu fără prezența mineralelor; 8 — schimbarea concentrației soluției de sulfură de sodiu la introducerea azotului.

În procesul de pregătire a tulburelii pentru flotație, ca rezultat al oxidării sulfurilor și solubilizării peliculei oxidice, la suprafața mineralelor în tulbureală se acumulează ioni reducători ce sînt în unele cazuri depresanți.

Oxidarea ionilor  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SnOm^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$  în sulfati, în acest caz facilitează activarea flotației. De exemplu, în cazul flotării mineralelor cu pirotină, aerția suplimentară înăltură acțiunea depresantă a reducătorilor. Acțiunea activantă a oxigenului se manifestă nu numai la mineralele sulfurice ci și la cele oxidice. Așa de exemplu, la barbotarea cu oxigen a tulburelii cu fluorină și baritină, acesta se adsoarbe mai puternic pe fluorină activînd flotația acesteia. Insufllarea de oxigen în tulbureală la flotația apatitei crește conținutul de  $P_2O_5$  în concentrat, iar la o insufllare de scurtă durată crește și extracția.

La flotaerea cu colectori cationici, cationii metalelor împiedică adsorbția cationului colectorului. Adăosul sulfurii de sodiu reduce concentrația lor, anionul  $S^{2-}$  adsorbîndu-se pe mineral crește adsorbția aminei.

Alți anioni adăugați înaintea colectorului anionic se pot adsorbi pe suprafața mineralului facilitînd adsorbția cationului colectorului. De exemplu, anionul  $F^-$  adsorbîndu-se pe mineralele ce conțin cationul  $Al^{3+}$ , facilitează adsorbția aminei.

Schimbarea caracteristicii suprafeței mineralului de către activant frecvent este legată de schimbarea structurii stratului dublu electric și res-

lelor grele la flotația cu colectori cationici a mineralelor oxidice, se poate înlătura dozînd sulfură de sodiu care precipită sărurile metalelor grele.

Rolul oxidării mineralelor sulfurice este deosebit pentru flotație, de gradul de oxidare depînd însușirile de flotație, mineralele neoxidate superficial neflotîndu-se. Interacțiunea oxigenului cu sulfurile decurge în trei stadii: a) adsorbția oxigenului molecular; b) reducerea oxigenului la suprafața mineralului; c) oxidarea suprafeței și formarea peliculei oxidice. Cu cît este mai mare alcalinitatea tulburelii, cu atît este mai intensivă oxidarea sulfurilor.

Oxidarea ionilor sulfidici are loc nu numai în soluție ci și la suprafața mineralelor datorită acțiunii lor catalitice. Viteza de oxidare a sulfurii de sodiu datorită acțiunii catalitice a mineralelor este destul de mare.

După cum rezultă din figura 7.1. în prezența galenei, blendei, calcopiritei și piritei are loc oxidarea catalitică a sulfurii de sodiu. Activitate catalitică mai puternică posedă pirita. Mineralele după activitatea catalitică se înșiruiesc asemănător valorii potențialului de electrod.

pectiv de schimbarea gradului de hidratare. Cînd activantul amplifică chemosorbția colectorului, creșterea hidratării nu are mare rol deoarece flotarea va fi determinată de densitatea peliculei de colector. Activantul poate, reducînd potențialul suprafeței pînă la punctul izoelectric, să reducă consumul de colector necesar flotației.

Reducerea potențialului suprafeței poate conduce la adsorbția moleculelor de spumant, care în acest caz vor juca rol și de colector. Pentru practică, importanță principală prezintă o asemenea activare care amplifică adsorbția colectorului.

2. Creșterea activității de flotație a colectorului. Astfel se explică acțiunea activantă cînd după dozarea reactivului ionii acestuia formează împreună cu cationii din turbureală compuși insolubili ori puternic stabili, prevenind astfel reacția cationilor cu colectorul (acest proces previne formarea de săruri mai puțin active). Aceasta se realizează prin introducerea în sistem a reactivilor ce măresc pH-ul turburelii și asigură un raport optim între forma ionică și moleculară a mineralului. Se mai poate amplifica acțiunea colectorului și prin dozarea reactivilor neionogeni, defloculanți, care aduc produsele de reacție ale colectorului cu ionii din turbureală într-o stare dispersă, făcîndu-i capabili să se fixeze pe mineral.

3. Amplificarea forțelor de atracție a suprafeței mineralelor cu bulele de aer. Reactivii modificatori, conform acestui mecanism, pot forma la suprafața bulelor de aer o peliculă de particule coloidale (rezultat al reacției dintre modificatori cu ionii din turbureală și cu colectorii). Aderarea particulelor coloidale la bula de aer duce la subțierea filmului apos, amplifică forțele de atracție dintre bulă și particula minerală, iar o amplificare locală (aceasta deoarece de regulă numai parțial suprafața bulei se acoperă cu particule coloidale) a forțelor de atracție conduce la atingerea de către acestea a nivelului necesar pentru ruperea filmului apos.

Avînd în vedere faptul că în timp particulele coloidale cresc în dimensiune, creștere ce nu este dorită deoarece în loc de activare poate avea loc un proces invers de împiedicare a actului de aderare a particulei la bula de aer, pentru a preveni aceasta în proces se dozează reactivi modificatori care asigură o stare dispersă a particulelor coloidale. Acești reactivi au rol de stabilizatori, ei modifică viteza de creștere dimensională a produselor de reacție ce se formează în faza lichidă, ceea ce permite menținerea lor în stare dispersă pe o perioadă mai lungă de timp, timp în care poate avea loc fixarea lor la suprafața bulelor.

4. Creșterea intensității de dispersare a fazei gazoase, ce poate fi pusă pe seama schimbării viscozității fazei lichide. Acest mecanism este mai puțin studiat.

Avînd în vedere formele multiple de prezență a modificatorilor în faza lichidă, diferite mecanisme de acționare pot avea loc în același timp.

În continuare menționăm reactivii activanți folosiți mai frecvent în practică.

**Sulfatul de cupru**,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , este activant pentru blendă și mai puțin pentru pirită, pirotină. Acționează formînd compuși superficiali activanți. Viteza de acționare a sulfatului de cupru cu mineralele depinde de pH-ul turburelii. În mediu acid și neutru, la același dozaj de  $\text{CuSO}_4$ , concentrația ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  va fi mai mare decît în mediul alcalin, deoarece în turbureli alcaline se formează hidroxid de cupru  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  slab solubil (fig. 7.2).

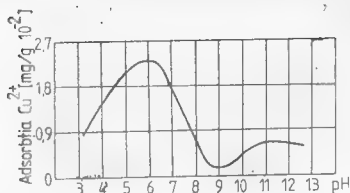


Fig. 7.2. Iniluența pH-ului asupra adsorbției ionilor de cupru pe blendă.

de sulfat de cupru și nu corespunde pentru maximum de extracție a piritei și calcopiritei, iar la dozaje optime de activant pentru blendă începe depresarea calcopiritei și piritei. De aceea, atunci când dozăm activant în special la pH ridicat, pentru a evita depresarea mineralelor de cupru trebuie ca dozarea activantului să se facă cu precauție. Trebuie de reținut că la consumuri exagerate de activant se deprezează și blenda, fapt pentru care în unele cazuri extracția mai bună a blendei se obține dacă dozăm activantul după collector [3].

În funcție de pH la activarea blendei cu ioni  $\text{Cu}^{2+}$  are loc și un proces redox când  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce la  $\text{Cu}^+$ .

Se produc sorturi cu 94—98%  $\text{CuSO}_4$ , maximum 0,06% Fe, 0,25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liber, 0,015% As, insolubile 0,1%.

Consumul de sulfat de cupru recalculat în substanța anhidră este de 200—400 g/t minereu, dacă sulfatul de cupru se dozează în minereu. Dacă sulfatul de cupru se dozează în turbureală ce conține cianuri libere, atunci consumul crește datorită formării ionilor complecși  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ . Surplusul de sulfat de cupru nu este de dorit deoarece ionii de cupru din soluție vor forma xantogenat de cupru, ridicând astfel consumul de collector.

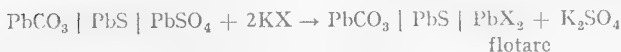
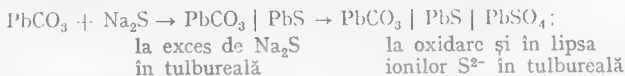
**Sulfurizatori.** Drept sulfurizatori se pot folosi orice compuși sulfurici sau hidrosulfurici solubili ca:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{BaS}$ .

În practică cel mai frecvent se folosește  $\text{Na}_2\text{S}$ . La acțiunea sulfurii de sodiu cu mineralele oxidice, la suprafața lor decurge o reacție chimică eterogenă de sulfurizare. De exemplu, la sulfurizarea cerusitului decurge reacția:



În mod analog are loc sulfurizarea anglezitului  $\text{PbSO}_4$ , malahitului  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , azuritului  $(\text{CuCO}_3)_2 \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Reacția de sulfurizare decurge în prezența ionilor de sulf. Ionii de sulf fiind depresanți împiedică flotația sulfurilor, de aceea flotația va avea loc atunci când turbureala nu va conține ioni de sulf liberi, când începe oxidarea suprafeței care facilitează acțiunea xantogenatului.

Activarea cu sulfura de sodiu se poate reprezenta astfel:



unde X este ion de xantogenat.



Película de sulfură pe minerale nu este stabilă chimic și mecanic. Ea se desprinde ușor prin agitare și se oxidează de către oxigenul dizolvat în turbureală. Pentru a obține o extracție satisfăcătoare se practică sulfurizarea repetată. Consumul de sulfură de sodiu este variabil de la 200 la 700 g/t, iar atunci când turbureala mai conține și adsorbanți ca sulfat de zinc, de fier, șlamuri de limonită, consumul crește mult.

Adaosul de sulfat de amoniu este util la sulfurizarea mineralelor de cupru. Adaosul lui conduce la scăderea  $pH$ -ului, reduce formarea coloizilor și se accelerează creșterea peliculei sulfurice pe minerale.

Sulfurizarea mineralelor oxidate conduce la creșterea adsorbției colectorului. Astfel, creșterea adsorbției aerofloatului pe anglezit, după sulfurizare, urmată de spălarea ionilor sulfurici, poate fi determinată de o mai mare capacitate de reacție a peliculei de plumb oxidat proaspăt formată, după acționarea cu oxigenul. Posibilitatea depresării mineralelor de plumb la exces de sulfură sau la  $pH$  ridicat este una din deficiențele sulfurizării. Pentru a reduce excesul de sulfură, uneori la flotație se dozează sulfatul de cupru sau fier.

S-a stabilit că flotația mineralelor oxidice de plumb necesită mari cantități de xantați, urmare dizolvării cationilor de Pb de la suprafața mineralului și acționării lor cu faza lichidă înainte de acțiunea colectorului cu suprafața minerală. Pentru a preveni acest fenomen se adaugă în turbureală săruri solubile sulfurice care previn oxidarea și transformă suprafața mineralului într-o formă sulfurică insolubilă. În procesul de sulfurizare rol important îl au mai mulți factori: precipitarea și heterocoagularea sulfurilor coloidale de plumb, sulfurizarea suprafețelor mineralelor și împiedicarea adsorbției xantogenatului, urmare excesului de agenți de sulfurizare. În sistemul  $Pb - H_2O - CO_2$  existentă în turbureala de flotație se formează hidrocerusit.

Pentru minerale ca anglezit când în turbureala de flotație sînt prezenți anioni  $CO_3^{2-}$ , la suprafața anglezitului se formează o peliculă de carbonat de plumb. La flotația galenei cu xantați, oxidarea suprafeței este o condiție necesară. La flotația mineralelor în prezența  $Na_2S$  cu xantat amilic la  $pH = 9,5$ , o dată cu creșterea concentrației sulfurizatorului galena se depresează iar cerusul se sulfurizează și flotează. Dacă în sistem este o mare cantitate de cerusit și anglezit, soluția va conține o mare cantitate de ioni de plumb ce formează în faza lichidă o mare cantitate de sulfură de plumb ce va coagula și se va depune la suprafața mineralelor, reducînd flotabilitatea acestora.

Concentrația reziduală de sulfurizator  $C$  depinde de viteza de adsorbție  $b$  de către turbureala minerală, ce diferă pentru diferite minereuri. În general, consumul de sulfurizator  $Q$  funcție de concentrația lui reziduală  $C$  și de cantitatea  $a$  adsorbită de turbureală se exprimă prin relația  $Q = a + bC$ .

Concentrația  $C$  se compune din concentrația  $C_1$  la care decurge sulfurizarea mineralelor oxidate și concentrația suplimentară  $C_2$  ce depinde de viteza adsorbției sulfurizatorului de către turbureală, de locul de dozare în proces, de timpul de contact etc.

După calcule, valoarea  $C_1$  pentru cerusit, vulfenit, galenă și anglezit, a căror suprafață este reprezentată prin carbonat ori hidrocarbonat de plumb, este  $10^{-23} - 10^{-17}$  moli/l, pentru piromorfit (fosfat de plumb) este  $10^{-20} - 10^{-15}$  moli/l, pentru crocoit (cromat de plumb) este  $10^{-17} - 10^{-14}$  moli/l. Valoarea  $C_1$  precum și viteza de flotație depind de  $pH$ . Viteza cea mai

mare de flotatie se obtine pentru cerusit la  $pH = 9,5 - 10$ , pentru vulfenit la  $pH = 8,5 - 9$ , pentru anglezit la  $pH = 8,5$  și pentru piromorfit la  $pH = 6,5 - 7,5$ .

Calitatea produselor folosite ca sulfurizatori este:

— *sulfura de sodiu* are 50–65%  $Na_2S$ , 0,2–0,5% Fe, 0,2% insolubilă, densitate  $1,86 \text{ g/cm}^3$ ;

— *hidrosulfidul de sodiu* se produce ca soluție cu 22%  $NaHS$  și 3%  $Na_2S$ , deoarece numai ca atare este stabil;

— *sulfura de bariu* este ca o masă poroasă cu densitatea  $4,25 \text{ g/cm}^3$ , de culoare gri neagră și rezultă din reducerea baritei cu cărbune și gaz metan la temperatura de  $600 - 800^\circ\text{C}$ ;

— *sulfura de calciu* se obține prin prăjirea sulfatului de calciu la  $t = 800^\circ\text{C}$ ;

**Azotatul de plumb** se obține prin dizolvarea plumbului și compușilor săi cu acid azotic urmată de vaporizare. Produsul conține peste 96%  $Pb(NO_3)_2$ , Fe sub 0,1%, Cu sub 0,005%, insolubil sub 0,5%,  $HNO_3$  liber sub 0,25%, umiditate sub 3%.

**Acidul sulfuric** se folosește ca activant al minereurilor piritoase oxidate, uneori se folosește pentru reducerea alcalinității la flotarea piritei din sterilul flotației mineralelor metalelor neferoase grele. Alcalinitatea mai poate fi redusă și folosind anhidride acide, gazoase  $SO_2$ ,  $CO_2$ .

**Cianurile** pot fi activanți pentru minereurile cuprifere oxidate, deoarece compușii oxidici ai cuprului se dizolvă de către cianuri. Procesul de activare trebuie condus cu grijă, adăugînd cianura numai pentru dizolvarea peliculei oxidice, excesul putînd depresa sulfurile de cupru.

Activarea mai poate avea loc folosind reactivi ce dizolvă hidroxizii sau reactivii ce împiedică fixarea lor pe minerale (silicatul de sodiu, amoniacul).

**Amoniacul** poate fi folosit drept solubilizant al hidroxizilor de zinc, îmbunătățind activarea blendei cu sulfat de cupru. Sub acțiunea amoniacului are loc reacția:



Ionul  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  este un bun activant al blendei și contrar sulfatului de cupru nu se precipită la  $pH$  ridicat. Flotația piritei, depresată cu var, de asemenea poate fi activată prin dozarea amoniacului. Prezența amoniacului peptizează șlamurile și curăță suprafețele de oxizi datorită formării complexilor amoniacali solubili.

**Silicatul de sodiu** în cantități reduse are acțiune activantă îmbunătățind adeziunea particulelor la bula de aer pe seama peptizării șlamurilor sau legînd cationii din turbureală sub forma unor compuși greu solubili, favorizînd astfel acțiunea colectorului.

**Oxigenul.** Multe minerale sub influența oxigenului își schimbă flotabilitatea. S-a demonstrat că mineralele sulfurice în atmosferă de azot nu flotează. La acțiunea oxigenului, flotabilitatea sulfurilor pentru început crește iar apoi scade. Un fenomen asemănător se observă și la flotația sulfurilor din turbureli cu conținut diferit de oxigen. După cum s-a menționat, pentru a facilita acțiunea colectoare a xantogenatilor este necesară acțiunea de scurtă durată a oxigenului pentru formarea ionilor  $SO_4^{2-}$ , deoarece ionul de sulf nu poate fi înlocuit de ionul de xantogenat. La o acțiune mai în-

delungată oxigenul acționează profund și produsele de reacție a xantogenatului cu pelicula oxidată de pe mineral se exfoliază. De aceea, oxidarea îndelungată conduce la risipă de colector și împiedică flotația.

Sulfurile acționează diferit cu oxigenul. Pirită și în special pirostina, acționează rapid, calcopirita mai încet. De aceea atunci când conținutul de pirostina este ridicat, aceasta adsoarbe oxigenul și oxidarea restului sulfurilor decurge încet, fapt pentru care este recomandată aerarea turburelii înainte de flotație.

În condițiile obișnuite conținutul de oxigen din turbureală este suficient pentru oxidarea superficială a sulfurilor, însă cantitatea de oxigen din turbureală trebuie controlată deoarece de conținutul de oxigen depinde flotabilitatea mineralelor.

În condițiile flotației și în special la măcinare, are loc un proces de oxidare electrochimică, potențialul redox determinând viteza de oxidare a sulfurilor sau viteza de reducere a oxizilor la suprafața lor.

Pe măsura creșterii duratei contactului mineralelor cu faza lichidă crește diferența dintre potențialul electrochimic al suprafeței minerale și valoarea potențialului redox al fazei lichide a turburelii de flotație. Astfel în cazul unui minereu cuprifer sulfuric la evacuarea morii diferența era 0,155 V, iar la sfârșitul flotației 0,213 V. Creșterea diferenței dintre valoarea potențialului suprafeței mineralului și a fazei lichide duce la creșterea vitezei de oxidare a suprafeței mineralului [100].

Prima etapă a oxidării ionilor sulfurici la suprafața mineralului o constituie formarea sulfului elementar ce posedă o activitate de flotație ridicată. De aceea acoperirea suprafeței mineralului cu sulf elementar duce la creșterea extracției.

Condițiile formării la suprafața mineralelor a sulfului elementar sînt diferite, diferența exprimată în principal prin valorile optime ale potențialului electrochimic al suprafeței mineralelor și a potențialului redox al fazei lichide a turburelii de flotație, necesare pentru realizarea extracției maxime a metalelor.

Oxidarea sulfurilor este un proces cinetic și compoziția compușilor superficiali nu o putem trata de pe poziția formării compușilor finali în conformitate cu metoda termodinamicii clasice. La adsorbția oxigenului, avînd în vedere că oxidarea sulfului în rețeaua mineralului necesită consum energetic mare, în primul rînd va decurge reacția de oxidare a xantatului și ionului de sulf la suprafața mineralului. De aici — pentru flotația sulfurilor cu colectori sulhidrici nu este obligatorie oxidarea suprafeței mineralului, sulfura și flotabilitatea în prezența oxigenului poate fi asigurată de oxidarea colectorului. Atunci cînd lipsește ori este insuficient reducătorul, în turbureală se crează condiții pentru oxidarea metalului și sulfului din rețeaua mineralului.

Gradul optim de oxidare a reducătorilor și a sulfurii este determinat de stadiul formării sulfului elementar, acesta favorizînd hidrofobitatea suprafeței, respectiv flotația. Valoarea optimă a potențialului redox se poate obține prin alegerea consumului de reducători ori schimbînd aerarea turburelii în mașinile de flotație. El reflectă raportul concentrației oxigenului și reducătorilor în turbureală, iar concentrația oxigenului la rîndul său determină viteza de oxidare a ionilor xantat și ionului de sulf [99].

Pentru crearea condițiilor de formare a sulfului elementar la suprafața mineralelor și deci pentru creșterea pe această bază a flotabilității lor s-a recomandat o serie de proceduri.

1. *Oxidarea selectivă a ionilor de sulf la suprafața nou formată ori proaspăt curățată a mineralelor sulfurice.* Deosebirea vitezei de oxidare a mineralelor va apare mai pronunțată pe măsură ce este mai mare cantitatea de ionilor de sulf pe suprafața mineralelor. Flotarea selectivă a mineralelor în prezența sulfurii ori sulhidratului de sodiu are loc la un raport determinat al concentrației reziduale a ionilor sulfid și a concentrației reziduale de xantogenat. Posibilitatea menținerii concentrației reziduale necesare a ionilor sulfid în procesul flotației este determinată în principal de capacitatea absorbției lui de către turbureală. Reglarea pe această cale a procesului de oxidare a mineralelor a permis separarea succesivă a mineralelor sulfurice în prezența sulfurii de sodiu în ordinea pirită, galenă, calcopirită, blendă, ceea ce în comparație cu schema flotației colectiv-selective a condus la extracții de metal mai mari și la calități mai bune ale concentratelor, o asemenea succesiune de separare fiind recomandată în situația când dimensiunile concreșterilor reciproce dintre mineralele utile și gangă sînt asemănătoare și gradul de măcinare ales pentru minereu corespunde dimensiunii concreșterilor.

2. *Reducerea selectivă a sulfului oxidat de la suprafața mineralelor recomandată în situația cînd suprafața minerală a fost supusă oxidării în zăcămint ori s-a aflat timp îndelungat în contact cu faza lichidă (situația concentratelor colective), la care dozarea sulfurii de sodiu trebuie să favorizeze reducerea selectivă ori înlocuirea compușilor oxidați prin ioni de sulf, cu desorbția concomitentă a reactivilor anterior fixați în cazul concentratelor colective.* Concentratul colectiv se remacăină în mediu de sulfură de sodiu, păstrînd la ieșirea din moară o concentrație reziduală a ionilor sulfid de 10 ori mai mari decît la flotația selectivă directă în prezența sulfurii de sodiu. Ordinea de separare în produsul spumă a mineralelor este similară ca la flotația din minereu — galenă, calcopirită, blendă.

3. *Conducerea procesului de flotație a mineralelor sulfurice după valor optime ale potențialelor redox al turburelei și electrochimic al suprafeței mineralelor* prin tratarea inițială a mineralelor cu sulfură de sodiu, în scopul formării sulfului elementar și menținerea stabilă a valorii potențialului-redox al reacțiilor chimice din faza lichidă, dozînd reactivi regulatori reductori (sulfid de sodiu, tiosulfat de sodiu, amestecul lor), precum și uneli substanțe tensioactive ce împiedică difuzia oxigenului către suprafața mineralelor.

4. *Prevenirea, frînarea și lichidarea urmărilor oxidării excesive a mineralelor sulfurice* prin crearea condițiilor ce să asigure existența sulfului elementar la suprafața mineralelor, respectiv mediu slab alcalin și valori ale potențialului electrochimic de la 0 la 30 V.

Cum la majoritatea minereurilor polimetalice valorile potențialului sînt mai mari, pentru reducere se iau măsuri ca: măcinarea mai grobă pentru a reduce oxidarea în exces, urmată de deșlămare înainte de remăcinare, reducerea duratei de menținere a mineralelor în mediu lichid, ce se realizează prin tratarea separată a produselor intermediare, evitarea flotației în celule adînci pentru a asigura un contact minim al mineralelor sulfurice cu faza lichidă în scopul reducerii oxidării. Reducerea sarcinii de recirculație în operațiile de măcinare-clasare, evitarea supramăcinării de asemenea reduce oxidarea excesivă a mineralelor sulfurice. Aceasta se realizează la turații mai reduse ale morilor și cu încărcătură de bile mai redusă.

Autoactivarea poate fi și naturală, ea are loc în zăcămint ca urmare a trecerii ionilor de la un mineral la altul prin intermediul apei. Asemenea activare are loc la blendă cu ioni de cupru rezultați la oxidarea mineralelor cuprifere.

Autoactivarea blendei îngreunează separarea ei de mineralele cuprifere prin flotație.

### 7.3. Depresanți și acțiunea depresantă a reactivilor modificatori

Depresanții au un rol deosebit în flotația mineralelor. Depresarea este procesul ce împiedică sau exclude formarea peliculei de colector pe suprafața mineralelor. De exemplu, oxidarea mineralelor sulfurice sau formarea pe suprafața lor a unor compuși cu legături ionice duc nu numai la o intensivă hidratare ci și la o pasivare a suprafeței. În acest caz, acțiunea ionilor de xantogenat este împiedicată.

Flotația mineralului poate fi împiedicată și atunci când densitatea peliculei de colector nu este afectată.

Folosirea depresanților permite să se amplifice selectivitatea acțiunii colectorilor în procesul de separare a mineralelor din aceeași clasă (de exemplu sulfurile).

Acțiunea depresanților [95] în principal constă dintr-o serie de forme de acționare.

a. *Solubilizarea peliculei de colector de pe suprafața mineralului și crearea unor condiții ce împiedică formarea unor asemenea pelicule.* O asemenea acțiune are loc în cazul depresării cu cianură a sulfurilor de cupru (calcopirită, covelină sau calcozină).

Când în turbureală este prezent xantogenatul, la suprafața sulfurilor de cupru se formează o peliculă de xantogenat de cupru monovalent  $\text{CuX}$  (unde  $\text{X}$  este ionul de xantogenat  $\text{ROCSS}^-$ ).

În apă această peliculă se solubilizează și de aceea soluția va conține ioni  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{X}^-$ .



La dozarea cianurii de sodiu sau potasiu, ionii de cupru acționează formînd ioni complecși slab disociabili.



La un exces de ioni  $\text{CN}^-$ , ionii de cupru tot timpul vor forma ioni complecși  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  care la concentrații de  $\text{CN}^-$  ridicate nu disociază. De aceea reacția va decurge practic pînă la solubilizarea totală a peliculei de xantogenat de cupru.

După solubilizarea xantogenatului de cupru are loc și solubilizarea sulfurilor secundare de cupru.

Pentru a preîntîmpina activarea cuarțului sub acțiunea cationilor de calciu, la flotație cu acizi grași este sulfient să se adauge anioni de acid fosforic (hexametafosfați) sau de acid silicic (silicat de sodiu) care formează cu cationul de calciu combinații greu solubile. După capacitatea de precipitare a cationilor polivalenți, sărurile se succed în ordinea:  $\text{NaF} > \text{Na}_2\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Depresantul poate dezactiva suprafața granulelor minerale antrenând de pe suprafață în soluție (uneori sub formă de complecși) ionul care intensifică adsorbția colectorului.

Astfel, depresarea blendei sau a mineralelor de cupru s-ar putea explica prin dizolvarea sulfurii de cupru de pe suprafața granulelor minerale, deoarece la excesul de cianură se formează  $\text{Cu}(\text{CN})_4$  care trece în soluție.

Dacă afinitatea de adsorbție a rețelei mineralului față de ionul de depresant este mai mare decât față de ionii sau moleculele de colector, pe suprafața mineralului se formează o peliculă de adsorbție constituită din depresant care preîntâmpină adsorbția colectorului și intensifică umecșabilitatea mineralului.

Dezactivarea suprafeței mineralului raportată la colector, prin dizolvarea ori schimbarea naturii chimice a centrilor activi de fixare a colectoarelor, are o mare importanță pentru sulfuri de cupru, plumb, zinc, mercur și parțial pentru oxizi și silicați ( cuarț, albit, microclin, columbit etc.) Fixarea colectorului pe sulfuri este posibilă păstrându-se structura slab oxidată ori neoxidată a acestora.

Prin dizolvarea centrilor activi are loc depresarea cu cianură a mineralelor de zinc, depresarea cu acizi a cuarțului ș.a.

Tot astfel acționează depresanții ce modifică suprafața mineralului formând compuși ce nu adsorb colectorul, ori sînt slab legați cu suprafața, exfoliindu-se după reacția cu colectorul.

Acest fenomen se constată la oxidarea excesivă a suprafeței mineralelor de sulfuri sub acțiunea oxigenului din apă, a permanganatului, bicromatului etc.

Mecanismul adsorbției ionilor de depresant este același ca și cel al anionilor de colector — adsorbția de schimb și chemosorbția. La flotarea cu colectori anionici, ionii depresanți concurenți pot fi numai anioni. Pentru reactivii cationici rolul de depresanți este jucat de cationi, în primul rînd trivalenți și bivalenți. Cationii de fier și aluminiu joacă rol de depresanți la flotarea cuarțului cu ajutorul unui colector cationic.

b. *Înlăturarea ionilor de colector de către ionii depresantului ce formează cu ionii mineralului compuși hidrofili greu solubili.* Ca urmare a hidrofilității compusului superficial, mineralul încetează să mai floteze. Exemplu pentru acest mecanism de acționare este depresarea galenei de către alcalii, cînd are loc înlăturarea ionilor de xantogenat de către ionii de hidroxil, urmată de formarea sulfidohidratului de plumb la suprafața galenei.



La concentrațiile obișnuite de xantogenat, această reacție decurge la  $\text{pH}$  peste 10,5 cînd hidroxidul de plumb format împiedică flotația.

Același mecanism are loc la depresarea galenei și altor sulfuri cu sulfură de sodiu (fig. 7.3).

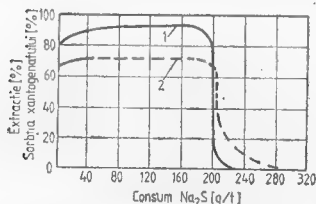


Fig. 7.3. Depresarea galenei prin reducerea sorbției colectorului 1 — extracție; 2 — sorbție.

Sub acțiunea sulfurii de sodiu are loc înlocuirea ionilor de xantogenat de către ionii de sulf.

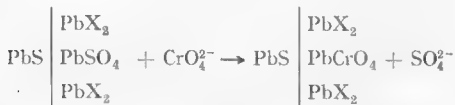
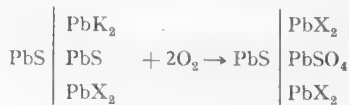


Asemănător are loc înlăturarea ionilor oleat de pe suprafața mineralelor ce conțin calciu sub influența silicatlui de sodiu, sodei etc.

c. *Formarea la suprafața mineralului a unei pelicule hidrofile fără înlăturarea colectorului.* Ca urmare a neomogenității suprafeței mineralelor colectorii se fixează neomogen, unele sectoare se acoperă dens, altele fie că nu se acoperă fie că se acoperă mai puțin dens. Pe sectoarele neocupate de colector, depresantul poate acționa cu mineralul formînd combinații superficiale hidrofile.

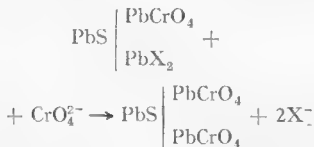
Exemplul unui asemenea mecanism poate fi depresarea galenei cu bicromat de potasiu (fig. 7.4).

Bicromatul de potasiu este oxidant, iar cromatul de plumb este slab solubil. La oxidarea galenei pe suprafață se formează sulfidosulfat de plumb, iar ionii  $\text{SO}_4^{2-}$  pot fi înlocuiți de cromat ioni.



Astfel, pe sectoarele neacoperite de colector în locul unei suprafețe mai puțin hidrofile se formează o suprafață hidrofilă de cromat de plumb, care mărește hidrofilizarea fără înlăturarea colectorului.

La o concentrație mai ridicată de cromat ioni, aceștia pot înlătura ionii de xantogenat. În acest caz al treilea mecanism de depresare trece în al doilea.



Asemănător, în prezența colectorului de tipul aminei, are loc depresarea flotației silvinitului de către depresanți organici.

d. *Formarea la suprafața mineralului a unei pelicule hidrofile coloidale.* Particulele coloidale au dimensiuni mult mai mari decât cele ale moleculelor colectorilor. De aceea, acestea fixindu-se pe sec-

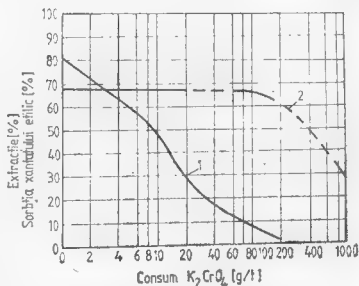


Fig. 7.4. Depresarea galenei cu cromat de potasiu în prezența etil xantogenatului de potasiu 50 g/t: 1 — extracție; 2 — sorbție.

toarele libere ale mineralului vor împiedica contactul stratului de colector cu bula de aer, împiedicînd astfel flotația. Depresarea efectuată sub acțiunea micelilor și particulelor coloidale prezintă o mare importanță deoarece minereurile provenite din zonele de oxidare conțin adeseori o cantitate considerabilă de șlamuri. În afară de acestea, coloizii se formează în turbureală datorită reacției sărurilor solubile cu reactivul cit și datorită reactivilor înșiși. Astfel, sărurile de fier bivalent și zinc formează sub acțiunea alcaliilor precipitate coloidale — hidrații. La reacția cu cianură, la un consum mic al acesteia, se formează precipitate coloidale de cianuri de fier, zinc etc.

La depresarea blendei cu sulfat de zinc în mediu alcalin, format de sodă, se formează precipitat de carbonat de zinc ce se lipește de particulele de blendă.



S-a stabilit că acțiune depresantă au numai precipitatele fine criptocristaline, cum este de exemplu cea a carbonatului de zinc.

La amestecarea sulfatului de zinc cu hidroxidul de sodiu se formează precipitat de hidroxid de zinc cu granulație mai mare ce nu posedă acțiune depresantă.

Efectul unuia dintre depresanții cei mai răspîndiți — silicatul de sodiu — este legat într-o mare măsură de adsorbția micelilor coloidale. Uneori acțiunea depresantă a silicatului de sodiu este amplificată prin acidularea acestuia.

Precipitatele coloidale ale hidraților de zinc, fier și aluminiu ș.a. pot adsorbi pe suprafața lor ioni de  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  etc., în funcție de condițiile formării lor. Acești ioni pot juca rol de elemente de legătură între micelă și suprafața mineralului. Aderarea coloizilor pe suprafața particulelor minerale poate avea aspectul unei coagulări obișnuite la scăderea potențialului electrocinetic și la trecerea prin punctul izoelectric al suprafețelor.

Șlamurile, care joacă un rol important în flotație, pot acționa la fel ca și particulele coloidale. Peptizarea legată de creșterea sarcinii particulelor sub acțiunea unui reactiv, micșorează depresarea sub acțiunea șlamurilor, în schimb coagularea generală accentuează această depresare. Șlamurile pot influența rezultatele flotației fără a acționa direct asupra suprafeței particulelor minerale. Fiind caracterizate printr-o suprafață cu un potențial de adsorbție ridicat, șlamurile micșorează concentrația de reactivi în soluție (inclusiv și concentrația colectorului).

e. *Legarea de către ionul de depresant a ionilor de colector, transformarea lor în produși slabi activi și micșorarea concentrației lor din soluție.* Astfel, la efectuarea flotației cu acizi grași într-o apă dură, în care se găsesc ionii de calciu și magneziu care formează săpunuri greu solubile cu acizi grași, flotația este îngreunată. În mod analog, excesul de activant duce la creșterea consumului de colector, adică activantul se transformă în depresant. Fixînd colectorul, el micșorează flotabilitatea, la consumuri mici ale colectorului.

f. *Intensificarea de către ionul de depresant a adsorbției altui depresant.* Astfel, adăugarea în turbureală a cationului  $\text{Zn}^{2+}$  determină adsorbția lui predominantă pe suprafața blendei, ceea ce ușurează adsorbția ionilor  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  etc. adăugați mai târziu. Pentru depresarea piritei cu cianură se crează astfel de condiții, încît în turbureală (deci și pe suprafața piritei) să se găsească ionii de fier bivalent, ceea ce intensifică depresarea piritei sub acțiunea cianurii.



g. *Schimbarea de către ionul de depresant a stării suprafeței bulelor de aer.* Pe bule, în anumite condiții, se adsoarbe o peliculă densă de compuși coloidalii, frecvent produși ai reacțiilor chimice ce decurg în faza lichidă. Această fixare ecranizează suprafața bulelor, pelicula împiedică aderarea particulei minerale la bula de aer.

h. *Legarea de către ionul de depresant a ionilor activanți din soluție și transformarea lor în compuși insolubili*, ceea ce reduce numărul de centri activi de fixare a colectorului la suprafața mineralelor. Astfel, acționează cianura legind ionii de cupru, care ar putea activa blenda precum și polifosfații ce complexează ionii de calciu care ar putea activa cuarțul și alți silicați.

Pe lângă depresarea cu ajutorul reactivilor depresanți, poate avea loc și fenomenul de autodepresare cum este cazul minereurilor sulfuroase când oxidarea sub acțiunea oxigenului din aer modifică proprietățile superficiale ale minereurilor reducând flotabilitatea datorită formării unor pelicule hidrofile.

**Condițiile în care acționează depresanții.** Acțiunea depresantă a reactivilor modificatori este în funcție de tipul colectorului utilizat și de compoziția ionică a tulburelii.

Reactivul ce este depresant în cazul colectorului anionic, în majoritatea cazurilor, nu este depresant dacă folosim colector cationic.

Pe măsura creșterii concentrației reactivului colector, acțiunea depresantă scade și invers.

Acțiunea depresantă este în funcție de conținutul ionilor de hidrogen și hidroxil ( $pH$ -ul tulburelii), aceasta deoarece majoritatea depresanților hidrolizează și activitatea lor este în funcție de  $pH$ -ul tulburelii (exemplu: cianura de sodiu, sulfura de sodiu, silicatul de sodiu etc.).

Asupra unor minerale însuși ionii hidroxil au acțiune depresantă, spre exemplu ionii hidroxil deprează mineralele ce conțin metale ale căror hidroxizi sînt greu solubili.

În acest caz, ionii hidroxil sînt capabili să înlăture ionii de colector de la suprafața mineralelor. Ionii hidroxil deprează mineralele ce conțin fier datorită solubilității reduse a hidroxizilor de fier.

La concentrația dată a colectorului anionic, pentru mineralele sulfurice există o valoare critică de  $pH$  a tulburelii peste care începe depresarea, datorită înlocuirii în stratul superficial al ionilor de colector de către ionii de hidroxil,  $pH$  critic ce depinde de tipul de colector, concentrația lui, temperatură.

Valoarea critică a  $pH$ -ului este determinată de relația:

$$\frac{X^-}{OH^-} = K$$

în care:  $K$  — este valoarea constantă la o temperatură dată;

$X^-$  — concentrația ionilor de xantogenat;

$OH^-$  — concentrația ionilor hidroxil.

De aici rezultă că flotația este posibilă dacă:

$$\frac{X^-}{OH^-} > K \text{ și lipsește dacă } \frac{X^-}{OH^-} < K$$

Valorile  $pH$ -ului critic pentru sulfuri la concentrația xantogenatului etilic de potasiu 25 mg/l și temperatură ambiantă

Denumirea mineralului	$pH$ critic
Blendă neactivată*)	—
Pirotină $Fe_n S_{n+1}$ ( $n = 5-11$ )	6
Arsenopirită, $FeAsS$	8,4
Galenă, $PbS$	10,4
Pirită, $FeS_2$	10,5
Marcasit, $FeS_2$	11,0
Calcopirită, $CuFeS_2$	11,8
Covelină, $CuS$	13,2
Blendă activată	13,3
Calcozină	14,0

\*) bula de aer nu aderă la orice valoare a  $pH$ -ului.

Valorile  $pH$ -ului critic, determinat după metoda „unghiului de contact nul”, sînt prezentate în tabelul 7.1. După această metodă, prin creșterea treptată a alcalinității, se determină acea valoare  $pH$  la care unghiul de contact format de bula de aer și mineralul șlefuit, în soluție de xantogenat, are valoare nulă. În această situație, bula de aer încetează să se fixeze pe mineral.

La creșterea concentrației colectorului în turbureală, de 10 ori, valoarea critică a  $pH$ -ului crește de 0,9—1 ori, adică concentrația ionilor  $OH^-$  crește de 10 ori, iar la creșterea concentrației colectorului de 5 ori concentrația ionilor  $OH^-$  crește de asemenea de 5 ori. Cu alte cuvinte, raportul concentrației ionilor  $OH^-$  și colectorul rămîne constant la diferite concentrații ale acestuia și este legat cu constanta de echilibru a reacției:



Aceasta ne demonstrează caracterul chimic al fixării colectoarelor anionici pe minerale în prezența ionilor hidroxil și permite să considerăm  $pH$ -ul critic ca un criteriu sigur de apreciere a acestor procese.

Ca reactivi depresanți se folosesc substanțe anorganice și organice.

a. **Depresanți anorganici** au principala pondere în consumul de reactivi depresanți.

**Alcaliile** depresează ușor mineralele ce conțin fier-pirită, arsenopirită, pentlandit, pirotină, hematit, limonit. Depresează, de asemenea, galena, iar la concentrații ridicate, toate sulfurile. Nu sînt depresate în mediu alcalin sulfurile secundare de cupru (calcozina, covelina), și blenda activată cu ioni de cupru. Drept depresanți, alcaliile se folosesc la separarea sulfurilor de cupru, de pirită, a blendei activate de pirită și a sulfurilor cuprului de pentlandit și pirotină.

Alcaliile depresează înlăturînd ionii de xantogenat din stratul superficial de colector, ca de exemplu în cazul piritei. Dozaje reduse de sodă ac-

tivează pirita anterior depresată, ce se datorește probabil înlăturării ionilor hidroxil de către ionii carbonat.

Datorită neconcordanței dintre parametrii rețelei cristaline a piritei și cei ai carbonatului de fier, acesta se exfoliază curățind suprafața piritei de stratul hidrofil. Dozaje mari de sodă pot conduce la o depresare secundară datorită creșterii  $pH$ -ului.

Varul în apă formează hidroxid de calciu care disociază în ioni  $Ca^{2+} + OH^-$ .

Solubilitatea hidroxidului de calciu în apă la  $t = 20^\circ C$  este 1,2 g/l, de aceea folosind var la această temperatură se poate realiza o concentrație de ioni hidroxil corespunzătoare unui  $pH$  până la 12,6. La temperaturi mai joase solubilitatea  $Ca(OH)_2$  crește, de aceea  $pH$ -ul crește. Varul se obține prin calcinarea calcarului care la temperaturi ridicate disociază:



În funcție de caracterul materiei prime, varul conține minim 60—85%  $CaO + MgO$ , iar ca reziduu 7—12 până la 12—25%, cantități mai mari de reziduu rezultând la varul de tip dolomitic și mai reduse la calcarul cu conținut redus de magneziu.

La temperaturi reduse are loc procesul invers — combinarea varului cu bioxidul de carbon din aer. Datorită disocierii incomplete la calcinare, precum și a procesului invers ce decurge în timpul păstrării, activitatea varului este sub 100% și scade în timpul păstrării. Consumul de var depinde de gradul de oxidare a minereului, de activitatea reactivului și variază de la 0,5 la 8—10 kg/t. Pentru minereurile mai oxidate, consumul este mai ridicat deoarece la oxidarea sulfurilor se formează compuși ce acționează cu varul.

Hidroxidul de sodiu în soluții apoase disociază total la ioni  $Na^+$  și  $OH^-$ . Valoarea  $pH$ -ului unei soluții 1%  $NaOH$  este egală cu cca. 13. Se obține în principal, prin electroliza soluțiilor, concentrate de clorură de sodiu. Se produce în stare solidă cu 92—96%  $NaOH$  și în stare lichidă cu 40—50%  $NaOH$ . Mai conține 0,6—3%  $CO_2$ , 1—4%  $NaCl$  ș.a. Hidroxidul de sodiu se folosește la flotația apatitului, bauxitei, grafitului, dolomitului, calaminei, sideritului și altor minerale. Tratarea prealabilă cu hidroxid de sodiu amplifică flotabilitatea turmalinei și berilului, iar feldspatul și brookitul se depreciază.

Pentru unele minerale flotate cu oleat de sodiu sau acid oleic, hidroxidul de sodiu este agent de desorbție (fig. 7.5). La flotația monazitei, piroclorului și zirconului tratarea cu  $NaOH$  la  $pH = 10—12$  are loc desorbția selectivă a colectorului, ceea ce permite separarea monazitei numai cu spumant (ulei de pin) deoarece colectorul s-a înlăturat practic total de pe piroclor și zircon, iar colectorul rămas pe monazită permite flotarea ei [103].

Soda calcinată se produce în principal prin metoda amoniacală după reacția:

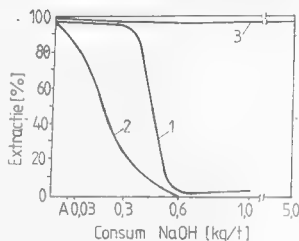


Fig. 7.5. Influența consumului hidroxidului de sodiu asupra desorbției oleatului de sodiu (consum 2205 g/t):  
1 — piroclor; 2 — zircon; 3 — monazită.

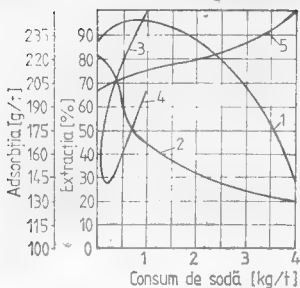


Fig. 7.6. Influența sodei calcinate asupra flotației mineralelor cu acid oleic: 1 — corund; 2 — zircon; 3 — fluorină; 4 — baritină; 5 — adsorbția oleatului pe corund (275 g/t).

După cum rezultă din figura 7.6, soda activează flotația fluorinei probabil pe seama creșterii  $pH$ -ului mediului. Este posibilă însă și acțiunea independentă a ionilor  $CO_3^{2-}$  asupra flotației baritinei. Soda depresează flotația cu colectori cationici a piroclorului, zirconului. Soda se introduce frecvent la măcinare, ceea ce previne activarea mineralelor de gangă cu ioni de fier. Se folosește frecvent ca regulator de mediu la flotația galenei, molibdenitului, piritei, platinei, cobaltinei, cinabrilui, bismutului, anglezitului, cerusitului. Are acțiune activantă asupra flotației piritei, oxidizilor de fier.

Acțiunea alcaliilor (var, hidroxid de sodiu, sodă calcinată) asupra mineralelor sulfurice diferă, reactivii având influență specifică asupra flotației acestora. La alcalinizarea mediului de flotație a galenei, calcopiritei, piritei și blendei cu var și hidroxid de sodiu, potențialul de electrod cu schimbarea  $pH$ -ului practic nu variază.

În cazul sodei calcinate acest potențial diferă (fig. 7.7).

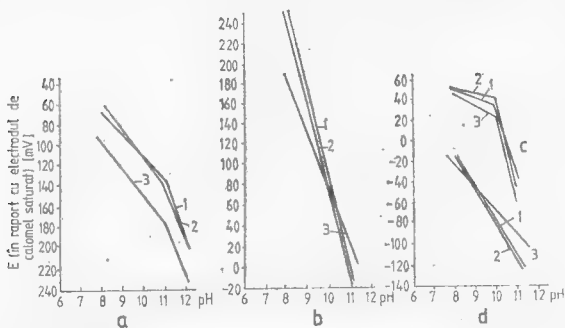


Fig. 7.7. Relația dintre potențialul de electrod și  $pH$ : a — galenă; b — calcopirită; c — blendă; d — pirită; 1 — mediu  $NaOH$ ; 2 —  $Ca(OH)_2$ ; 3 —  $Na_2CO_3$ .

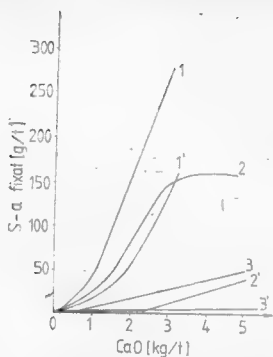


Fig. 7.8. Fixarea  $\text{Ca}^{46}$  pe mine-rale:  
1, 1' — calcopirită; 2, 2' — pirită;  
3, 3' — galenă; 1, 2, 3 — fără spălare;  
1', 2', 3' — cu spălare.

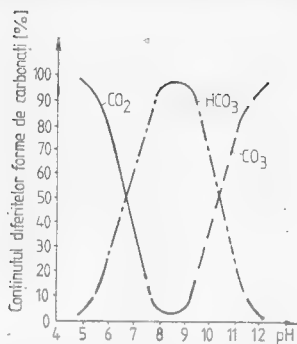


Fig. 7.9. Conținutul diferitelor forme de carbonați funcție de  $\text{pH}$ -ul soluției.

Diferența are loc în special pentru galenă. Această diferență probabil se datorește ionilor carbonat care concurează cu ionii hidroxil în acțiunea cu suprafața mineralelor.

Varul este un depresant specific pentru galenă și pirită, iar calcopirită și blenda păstrează capacitatea de flotație în mediu alcalin format de var, cu toate că adsorbția ionilor de calciu este mai mare pe calcopirită.

Din figura 7.8 rezultă că fixarea  $\text{Ca}^{45}$  pe minerale începe la consum peste  $0,5 \text{ kg/t}$  ( $\text{pH} \approx 9$ ), fixarea având loc mai mult pe calcopirită și mai puțin pe galenă și pirită, cu toate că aceste ultime două minerale sînt depresate de var. De aici se poate trage concluzia că reducerea flotației mineralelor se datorește în principal hidroxizilor metalelor ce se formează pe minerale prin dozarea varului. Acești hidroxizi împiedică fixarea colectoarelor pe minerale. Se exclude posibilitatea formării compuşilor insolubili  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{CaSO}_4$ , deoarece acțiunea varului și hidroxidului de sodiu este similară, potențialul mineralelor în prezența acestor regulatori fiind similar. Dacă ionii de calciu ar fi reacționat cu suprafața mineralelor formînd combinații slab solubile, atunci acest proces chimic ar fi influențat valoarea potențialului de electrod. Trebuie menționat de asemenea că ionii de  $\text{Ca}^{45}$  se fixează doar la consum ridicat de var, fixare ce nu este stabilă pe pirită și galenă ceea ce denotă o fixare mecanică. Este probabilă doar formarea  $\text{CaSO}_4$  pe pirită la  $\text{pH}$  peste 12.

Soda calcinată are acțiune specifică asupra galenei și piritei, aceste minerale avînd flotabilitate mai ridicată în mediu de sodă decît în mediu de var sau hidroxid de sodiu.

Această acțiune specifică permite să se concluzioneze că ionii carbonat, care amplifică flotabilitatea piritei și galenei, sînt înlăturați din soluție de către var sub forma  $\text{CaCO}_3$  greu solubil.

În conformitate cu existența diferitelor forme carbonatate (fig. 7.9) la diferite valori ale  $\text{pH}$ -ului, formarea precipitatului și respectiv legarea ionilor  $\text{CO}_3^{2-}$  are loc la  $\text{pH}$  peste 8,4 (fig. 7.10).

Adsorbția ionilor carbonat de către minerale la diferite valori ale  $\text{pH}$ -ului (fig. 7.11) arată: 1) galena adsoarbe ioni carbonat la toate valorile

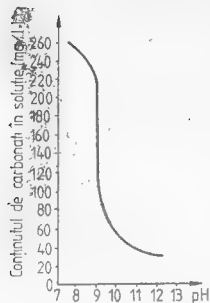


Fig. 7.10. Legarea ioniilor de carbonat de ioni de calciu la diverse valori pH.

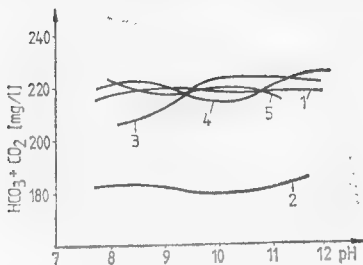


Fig. 7.11. Adsorbția ionilor de carbonat pe minerale:

1 — conținut de carbonat în soluție; 2 — după agitare cu galenă; 3 — după agitare cu pirită; 4 — după agitare cu calcopirită; 5 — după agitare cu blendă.

pH-ului; 2) pirită adsoarbe ioni carbonat din turbureli cu pH sub 9; 3) calcopirită și blenda nu adsorb ioni carbonat; 4) ioni carbonat se adsorb de către acele minerale, a căror flotație este activată în mediu de sodă.

La flotația pirită, galenei, calcopirită și blendei la diferite valori ale pH-ului în mediu de sodă, var și hidroxid de sodiu (fig. 7.12), rezultă că varul și hidroxidul de sodiu acționează similar, pe cind în cazul folosirii sodei calcinate flotația galenei și pirită este îmbunătățită.

Din practica flotației de asemenea este cunoscut că aceste minerale flotază bine în mediu de sodă calcinată și sînt depresate de către var. Din comportarea mineralelor în mediu de sodă se poate lămuri diferența de flotabilitate a sulfurilor în mediu de var și hidroxid de sodiu. În mediu de var se formează  $\text{CaCO}_3$  greu solubil și deci mineralele sulfurice nu pot acționa cu ioni carbonat, fapt pentru care flotația este înrăutățită.

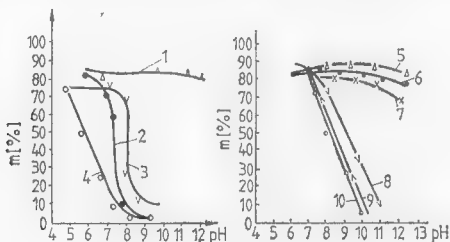


Fig. 7.12. Extracția mineralelor în funcție de pH:

$\Delta v$  — alcalinitate formată de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; ox — alcalinitate formată de  $\text{CaO}$ ;  $\Delta o$  — alcalinitate formată de  $\text{NaOH}$ ;  
1, 2 — galenă; 3, 4 — pirită; 5, 6, 7 — calcopirită;  
8, 9, 10 — blendă.

În mediu de hidroxid de sodiu, ionii de carbonat sînt prezenți în soluție, pot acționa cu mineralele, de aceea în cazul folosirii hidroxidului de sodiu extracția mineralelor este mai mare în comparație cu mediul de var.

**Bioxidul de sulf, acidul sulfuros și sărurile lui.** Se folosesc în fază industrială ca activanți pentru mineralele de cupru-bornit, calcopirită (bioxidul de sulf, acidul sulfuros) și ca depresanți ai mineralelor de plumb la separarea concentratelor plumbo-cuproase. Folosirea acidului sulfuros și bioxidului de sulf este ușurată de posibilitatea pregătirii lor la fața locului prin prăjirea concentratelor piritoase.

Acidul sulfuros și bioxidul de sulf au o largă folosire la uzinele de preparare din Canada și Japonia [104] ca depresant al blendei și piritei în procesul de separare a minereurilor de Cu-Zn ori Cu-Pb-Zn atît după schema de flotație directă cît și după scheme colectiv-selective. La uzina Matagami,  $\text{SO}_2$  se dozează la flotația primară a cuprului și la reflatări. În moară se dozează în prealabil sodă calcinată. La uzina Matobi,  $\text{SO}_2$  se dozează la separarea concentratului de Pb-Cu. Concentratul colectiv se condiționează cu depresant pentru gangă, rășină de guar la  $t = 55-60^\circ\text{C}$ , apoi la  $t = 38^\circ\text{C}$  se condiționează cu  $\text{SO}_2$  la  $\text{pH} = 4$ , după care are loc flotația cuprului. Pentru flotația plumbului se dozează var și sodă la  $\text{pH} = 7,5 - 8,5$ .

La uzina Extoll, pentru depresarea galenei, blendei, piritei în turbureală, înainte de flotarea cuprului, se dozează  $\text{SO}_2$  pînă la  $\text{pH} = 7,6$ .

La uzina Fox,  $\text{SO}_2$  se dozează pentru separarea piritei din concentratul de blendă. Tratarea cu  $\text{SO}_2$  are loc concomitent cu încălzirea la  $60^\circ\text{C}$ , după care se flotează sulfurile de cupru și pirită, iar blenda rămîne în produsul cameră.

La uzina Furutobe (Japonia), pentru depresarea blendei și piritei turbureala se tratează cu soluție  $\text{SO}_2$  pînă la  $\text{pH} = 5,5-5,8$  după care se adaugă sulfat de zinc și se flotează mineralele de Cu și Pb dozînd amestec de xantat amilic și etilic. De menționat, că soluția de  $\text{SO}_2$  se amestecă cu soluție 3% var și se dozează la flotația primară sub formă de hidrosulfid de calciu.

Concentratul final de Cu-Pb se obține prin retratare la  $\text{pH} = 12-12,5$  (var).

Acțiunea depresantă a acidului sulfuros asupra mineralelor descrește în ordinea: pirită — blendă — galenă — calcopirită. Acțiunea acidului sulfuros este mai slabă asupra galenei și crește asupra acesteia atunci cînd în turbureală sînt prezenți ioni de fier. Acțiunea depresantă a bioxidului de sulf împreună cu varul asupra blendei este optimă la  $\text{pH} = 5,6-6$ , varul se dozează la măcinare ( $\text{pH} = 9,5-10$ ) și apoi se dozează  $\text{SO}_2$  la flotație pînă la  $\text{pH} = 5,6-6,0$ .

Pentru flotația blendei depresate este suficientă creșterea  $\text{pH}$ -ului de la 5,6 la 7—7,7 și dozarea  $\text{CuSO}_4$  ca activant [104].

La uzina San-Francisco (Mexic) se folosește tehnologia de separare prin depresarea galenei cu hidrosulfid de zinc, amidon, var și acid sulfuros trecut în prealabil prin șpan de fier. În URSS se aplică tehnologia cu sulfid sau tiosulfat de sodiu și sulfat feros. Rolul fierului în procesul de separare rezidă din faptul că acidul sulfuros (la  $\text{pH} = 4$ ) depresează numai blendele feruginoase, pe cînd blendele fără fier nu se depresează.

Amestecul de sulfid de sodiu cu sulfat feros deprezează blenda, pirita și nu deprezează calcopirita, covelina, fapt pentru care poate fi folosit la separarea sulfurilor de zinc și fier. În interval redus de  $pH$  (5,5 - 6,2) acest amestec deprezează galena, fapt pentru care poate fi folosit la separarea calcopiritei de galenă. În cazul cînd minereul conține sulfuri secundare de cupru, prezența ionilor de cupru în turbureală activează galena, blenda, pirita și îngreunează separarea. În acest caz, depresarea stabilă a galenei se realizează la  $pH = 5$ , format de  $FeCl_3$  și  $FeSO_4$  urmată de dozarea  $Na_2S_2O_3$ .

Folosirea  $FeCl_3$  împreună cu alți depresanți poate concura cu metodele ce folosesc cianură în cazul condițiilor dificile conținut ridicat de sulfuri secundare și cupru oxidat în minereu.

S-a constatat că depresarea galenei în procesul de separare a concentratelor plumbo-cuproase este mai eficientă dacă tiosulfatul se dozează în amestec cu sulfatul de aluminiu la consumuri de 0,5 kg/t  $Na_2S_2O_3$  și 1,5 - 2 kg/t  $Al_2(SO_4)_3$ . Amestecul sulfid de sodiu cu sulfat de cupru deprezează calcopirita și se folosește cu succes la separarea molibdenitului de calcopirită.

Consumul sulfidului de sodiu și sulfatului feros la separarea concentratelor plumbo-cuproase este 1 kg/t și respectiv 2 kg/t.

Mecanismul depresării sulfurilor cu amestec de sulfid de sodiu și sulfat feros încă nu este suficient lămurit. Se consideră că:

— depresarea galenei are loc ca urmare a fixării pe mineral a precipitatelor formate din hidroxid feros și feric;

— acțiunea depresantă se datorește formării ionilor complecși disulfitoferitici și sulfitosulfatoferitici;

— acțiunea depresantă se datorește adsorbției oxigenului din turbureală datorită oxidării ionilor sulfid la sulfat.

După cercetările lui V.A. Konec [105] galena, blenda, pirita și calcopirita adsorb ionii de sulfid și de fier, sorbția sulfid ionului fiind mai mare pe calcopirită. Cu toate acestea, calcopirita nu este depresată, pe cînd galena, blenda și pirita sînt depresate datorită adsorbției anionilor disulfitoferitici  $[Fe(SO_3)_2]^{2-}$  și sulfitosulfatoferitici  $[FeSO_3SO_4]^{2-}$ .

Acești anioni se fixează și pe calcopirită, covelină, însă anionii sînt oxidați de cationul de cupru după reacția:



Această ipoteză a fost verificată prin determinarea potențialului redox și a  $pH$ -ului soluției disulfitoferitului la adăugarea în soluție a mineralelor.

După cum rezultă din figura 7.13, pulberea de calcopirită schimbă potențialul redox al soluției de disulfitoferit, pe cînd galena, blenda și alte minerale nu schimbă potențialul.

Deoarece reacția de oxidare a ionilor sulfid de către ionii de cupru decurge cu consum de ioni  $OH^-$ , în momentul introducerii calcopiritei în soluție pe lîngă schimbarea potențialului, are loc și schimbarea  $pH$ -ului soluției (fig. 7.14).

Aceleași rezultate se obțin prin introducerea mineralelor în soluție de sulfitosulfatoferit.

La separarea molibdenitei de calcopirită, prin depresarea calcopiritei cu amestec de sulfid de sodiu și sulfat de cupru, hidrofilizarea suprafeței are loc probabil ca urmare a sorbției combinației complexe de sulfid de cupru  $Na_3[CuSO_3(OH)_2]$ .



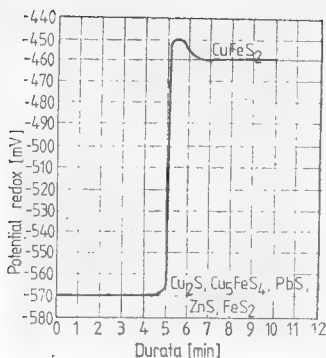


Fig. 7.13. Variația potențialului redox a soluției de disulfitoferit (II) în momentul introducerii mineralelor în soluție.

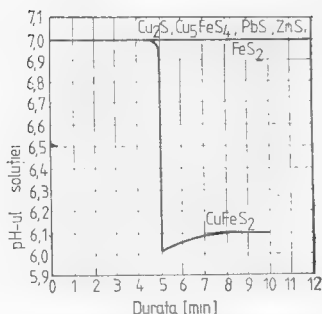


Fig. 7.14. Schimbarea pH soluției de disulfitoferit (II) la introducerea diferitelor minerale.

Sulfitul de sodiu se folosește frecvent în flotația minereurilor polimetalice ca depresant al blendei în consumuri de câteva sute de grame la tonă.

De exemplu, la uzina San Iosif (SUA) prin înlocuirea sulfatului de zinc și a cianurii de sodiu cu sulfid de sodiu, conținutul de zinc în concentratul de plumb s-a redus de la 6,5–7% la 4–4,5%, iar excesul de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nu a depresat galena.

În soluții apoase sulfitul de sodiu se hidrolizează formînd  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , a căror concentrație depinde de pH-ul turburelii.

Sulfitul de sodiu se oxidează ușor, viteza de oxidare fiind funcție de pH. Stabilitatea cea mai mare a sulfidului, în cazul aerăției, este la pH = 4–5 și la pH = 10, stabilitatea cea mai mică la pH = 7 și 2.

În mediu puternic acid disociația acidului sulfuros practic nu are loc și în soluție găsim  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Conținutul maxim de ioni  $\text{HSO}_3^-$  se află în soluție la pH = 4,5.

Cantitatea de ioni  $\text{SO}_3^{2-}$  crește de la pH = 5, ajungînd maximă la pH = 10, deoarece în mediu puternic alcalin hidroliza sulfidului de sodiu nu are loc.

La pH = 7 în soluție găsim cantități aproape egale de ioni  $\text{HSO}_3^-$  și  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Suprafața mineralelor sulfurice oxidate în prealabil, sub acțiunea sulfidului de sodiu, se reduce cel mai bine la pH = 7. Gradul de oxidare a suprafeței mineralelor sulfurice se reflectă asupra schimbării potențialului mineralelor după dozarea xantogenatului.

Prin tratarea galenei, bornitul și calcopiritei cu sulfid de sodiu, potențialul crește în sens negativ, creșterea valorii negative fiind mai mare la calcopirita datorită acțiunii catalitice a ionilor de cupru așezați în colțurile rețelei calcopiritei (fig. 7.15).

Diferența cea mai mare de potențial se înregistrează la pH = 7, adică atunci când are loc oxidarea maximă a ionilor sulfid în ioni sulfat, respectiv, cea mai redusă stabilitate a sulfidului de sodiu.

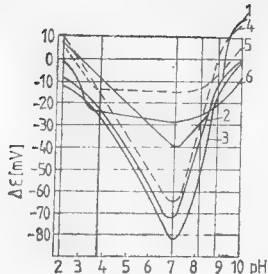


Fig. 7.15. Influența  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $1,6 \cdot 10^{-3}$  moli/l) și xantatului butilic (5 mg/l) asupra potențialului:

1, 2, 3 — schimbarea potențialului galenei, bornitului și calcopiritei la dozarea  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 4, 5, 6 — schimbarea potențialului după dozarea și a xantatului.

se formează când se dozează sulfura de sodiu (când se dozează tiosulfat de sodiu ionul tiosulfat exista într-un diapazon larg de  $\text{pH} = 6-10,5$ ).

Rezultă că la folosirea modificatorilor ce conțin sulf ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) acțiunea lor în sistemul de flotație va depinde în primul rând de valoarea  $\text{pH}$ -ului ce determină stabilitatea anionilor și acțiunea acestora cu componenții turburelii de flotație [106].

Studiul flotației piritei în prezența modificatorilor arată că majoritatea lor o depresează puternic la  $\text{pH} > 8$ , iar la  $\text{pH} < 8$  flotabilitatea piritei depinde de concentrația unuia ori altuia dintre ionii depresanți, trimiși în soluție de unul sau altul dintre modificatori. După acțiunea depresantă asupra piritei ordinea modificatorilor este:

— la  $\text{pH} = 5$ ;  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} < \text{S}_2\text{O}_3^{2-} < \text{SO}_3^{2-} < \text{HSO}_3^- < \text{SO}_2$ ;

— la  $\text{pH} = 7$ ;  $(\text{SO}_2 < (\text{HSO}_3^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) < \text{S}_2\text{O}_4^{2-} < \text{SO}_3^{2-}$ .

Depresarea totală a piritei fără modificatori are loc la  $\text{pH} = 12$ . Acțiunea depresantă a modificatorilor asupra blendei la  $\text{pH} = 10$  descrește astfel:  $\text{S}^{2-} > \text{HSO}_3^- > \text{SO}_2 > \text{S}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Controlul acțiunii modificatorilor pe un minereu de  $\text{Cu-Zn}$  a arătat că aceștia depresează diferit blenda, dar cei mai selectivi la valori optime ale  $\text{pH}$ -ului s-au dovedit bioxidul de sulf, acidul sulfuros, tiosulfatul, mai slab sulfitul.

Folosind sulfit de sodiu, rezultate mai bune s-au obținut la  $\text{pH} = 8-8,5$ , cu bioxid de sulf la  $\text{pH} = 6-7$ , iar cu bisulfit de amoniu și tiosulfat de sodiu la  $\text{pH} = 7,5-8,5$ .

Tiosulfatul,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , sau hiposulfitul, întotdeauna este prezent în turburelile pirotino-piritoase.

Acțiunea depresantă a tiosulfatului asupra piritei este maximă la  $\text{pH} = 7$  (fig. 7.16).

Pentru reducerea suprafeței oxidate a calcopiritei este necesar un consum mai mare de sulfit de sodiu decât pentru galenă și bornit. La suprafețele reduse (refăcute) de sulfură, adsorbția xantogenatului nu are loc, deci pe suprafața galenei și bornitului nu trebuie să se fixeze colector.

Studiul asupra formării și stabilității ionilor cu conținut de sulf, formați în mediu lichid în funcție de  $\text{pH}$ , și durata de condiționare a  $\text{Na}_2\text{S}$  și altor modificatori sulfoxidici au arătat că:

— la  $\text{pH} = 4-6$  cel mai stabil este ionul bisulfit care trimite în soluție modificatori ca: sulfit de sodiu, bisulfit de sodiu ori amoniu și bioxid de sulf;

— la  $\text{pH} > 6-7$  acțiune reducătoare puternică prezintă ionul sulfit, rezultat din aceiași compuși;

— la  $\text{pH} > 10$  cei mai stabili sînt ionul sulfid  $\text{S}^{2-}$  și ionul tiosulfat  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ce

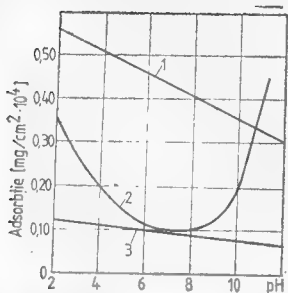


Fig. 7.16. Influența hiposulfitului de sodiu asupra adsorbției dietilfosfatului de sodiu pe sulfuri în funcție de  $pH$ :

1 — calcopirită; 2 — pirită; 3 — blendă.

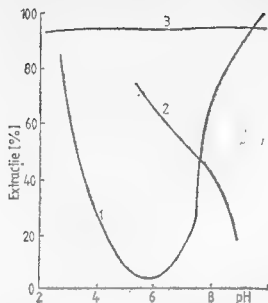


Fig. 7.17. Influența  $pH$ -ului asupra extracției pirităi (1), blendei (2) și galenei (3) la flotația mineralelor pure folosind regulator — hidrosulfid de sodiu.

Tiosulfatul deprezează mai puțin calcopirita comparativ cu celelalte sulfuri.

În procesul de separare a concentratelor de  $Pb-Cu$ , înlocuirea sulfidului cu tiosulfat face ca procesul să fie constant și să nu necesite adăugarea de acid sulfuric pentru reglarea  $pH$ -ului. Cele mai bune rezultate se obțin la raportul  $FeSO_4 \cdot 7H_2O : Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O = 1 : 1$ .

La uzinele de preparare din Japonia se practică separarea mineralelor de cupru de cele de zinc, prin depresarea calcopirităi și activarea blendei dozând sare complexă de tiosulfat de cupru. O verificare prin măsurători potențiometrice și încercări de flotație nu a confirmat avantajul dozării sării complexe de tiosulfat de cupru, ci dimpotrivă dozarea concomitentă a tiosulfatului și ionilor de cupru s-a dovedit mai eficientă deoarece are loc schimbarea formei de fixare a xantatului pe suprafața blendei, galenei, pirităi și pirotinei, ce conduce la depresarea lor, depresare ce se amplifică cu creșterea raportului relativ al tiosulfatului [107].

Alte lucrări confirmă separarea blendei de pirită și calcopirită la  $pH = 6$ .

*Hidrosulfitul de sodiu* este un puternic reducător, se livrează în stare de pulbere cu conținut 85—90%  $Na_2S_2O_4$ . Prin descompunere în soluții apoase se formează  $SO_3^{2-}$  și  $S_2O_3^{2-}$ , de aceea acțiunea depresantă a hidrosulfidului se compune din acțiunea propriu-zisă a hidrosulfidului și a produselor descompunerii sale ( $S_2O_4^{2-}$ ;  $HSO_3^{2-}$ ;  $SO_3^{2-}$ ;  $S_2O_3^{2-}$ ).

Hidrosulfitul deprezează puternic pirită la  $pH = 5-7$ ; creșterea ori reducerea valorii crește brusc extracția pirităi (fig. 7.17).

La flotația blendei, acțiunea depresantă a hidrosulfidului crește cu creșterea  $pH$ -ului mediului. În domeniul  $pH = 2-9$  hidrosulfitul nu deprezează galena.

Prin reglarea  $pH$ -ului mediului devine posibilă separarea blendei, galenei și pirităi folosind ca modificador hidrosulfitul. La  $pH$  neutru ori slab acid devine posibilă obținerea concentratului de plumb-zinc după de-

presarea piritei. La  $pH$  ridicat în mediu de sodă, devine posibilă obținerea concentratului de plumb-pirită depesind blenda [108].

Flotarea selectivă a mineralelor de cupru și plumb din minereuri cu sulfuri în concrescute este mai eficientă la dozarea hidrosulfidului de sodiu și nu necesită alți modificatori ori acidularea, cum este cazul cînd se folosesc depresanți ca acidul sulfuros, sulfitul și tiosulfatul de sodiu. Pentru separarea Pb-Cu este necesară înlăturarea prealabilă a excesului de colector și spumant cu cărbune activ ori alți agenți de desorbție.

Hidrosulfitul de sodiu împreună cu zincatul de sodiu s-au dovedit buni înlocuitori ai cianurii ca depresanți pentru blendă în circuitul de flotare colectivă Pb-Cu.

Pentru separarea fără cianură a sulfurilor de plumb, cupru și zinc din piritele aurifere, flotarea sulfurilor de Pb-Cu cu xantați are loc la  $pH = 9$  (var) în prezența hidrosulfidului de sodiu, sulfatului de zinc și carbonatului de sodiu ca depresanți pentru blendă și pirită 109. Separarea blendei de pirită are loc dozînd var, sulfat de cupru și xantați.

La flotarea minereurilor de Cu-Zn, dozarea hidrosulfidului de sodiu împreună cu sulfatul de zinc asigură depicarea blendei și are și acțiune activantă asupra calcopiritei.

Sulfura de sodiu  $Na_2S$  și hidrosulfura de sodiu  $NaSH$  sînt puternici depresanți pentru toate mineralele de metale neferoase, feroase și rare, cu excepția molibdenului. Se folosesc la retratarea concentratelor de molibden în vederea separării sulfurilor, la flotația minereurilor polimetalice pentru desorbția colectorului de pe concentratele colective sulfurice, ca depresanți în flotația oxizilor și silcaților, ca sulfurizatori ai mineralelor oxidate neferoase.

Sulfura de sodiu este o substanță cu densitatea  $1,86 \text{ g/cm}^3$ , este foarte higroscopică și sub acțiunea aerului se împrăstie. Soluția saturată la temperatura  $15^\circ\text{C}$  conține  $15,3\%$   $Na_2S$ . Se obține prin reducerea cu cărbune a sulfatului de sodiu, în cuptoare tubulare la  $t = 1\,200^\circ\text{C}$ .

Diferite sorturi conțin  $50 - 65\%$   $Na_2S$ , maxim  $0,5\%$  Fe și maxim  $2\%$  insolubile.

Sulfhidratul de sodiu se produce sub formă de soluție cu peste  $22\%$   $NaHS$  și maxim  $3\%$   $Na_2S$ . Solubilitatea în apă la  $20^\circ\text{C}$  este  $42\%$ . Se obține prin captarea  $H_2S$  la spălarea gazelor cu hidroxid de sodiu sau sulfură de sodiu.



Sulfura de sodiu depresează sulfurile prin înlăturarea de pe minerale a colectorului. Ioni de sulf și sulfhidric înlocuiesc xantogenații deoarece solubilitatea sulfurilor metalelor neferoase este mai redusă decât solubilitatea xantogenaților respectivi.

Sulfura de sodiu este o sare a unei baze tari și acid slab, de aceea prin hidroliză formează soluții puternic alcaline. Acțiunea de flotație a sulfurilor de sodiu trebuie considerată ca o acțiune combinată a ionilor  $OH^-$  și  $HS^-$ .

Conținutul de colector  $S$  în a moleculelor de hidrogen sulfurat în mediu alcalin ( $pH = 10 - 11$ ) este redusă și deci și acțiunea lor asupra procesului de flotare este redusă (fig. 109).

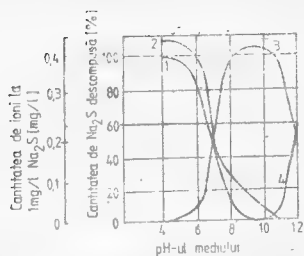


Fig. 7.18. Stabilitatea soluției de sulfură de sodiu sub influența aerăției funcție de pH-ul mediului și influența ei asupra conținutului  $H_2S$  și  $S^{2-}$ :

1 - cantitatea de  $Na_2S$  descompusă la aerare timp de 10 min, %; 2 - mg/l  $H_2S$  la 1 mg/l  $Na_2S$ ; 3 - mg/l  $HS$  la 1 mg/l  $Na_2S$ ; 4 - mg/l  $S^{2-}$  la 1 mg/l  $Na_2S$ .

sînd acest reactiv ca regulator trebuie acordată atenție asupra timpului de agitare a turburelii.

Prin cercetări ale cineticii de oxidare a sulfurii de sodiu, s-a stabilit că schimbarea bruscă a concentrației ionului sulf în soluție în prezența mineralelor sulfurice este determinată de prezența la suprafața mineralelor a unor compuși oxidici și de desfășurare a două reacții: sulfurizare și oxidare a sulfurii de metal formate, viteza de oxidare a ionului sulf corespunzînd vitezei de oxidare a sulfurii de metal.

Activitatea de flotație a mineralelor sulfurice în prezența ionului de sulf în turbureală va depinde de asemenea de prezența la suprafața lor a unei pelicule oxidate. Procesul acțiunii peliculei oxidate cu colectorul și flotabilitatea mineralului este caracterizată de raportul sulfhidrat  $SH$  și anion colector, respectiv  $K = [HS^-] / [A^-]$ . Acest raport depinde de natura mineralului, condițiile de pregătire a suprafeței acestuia, activitatea chimică a colectorului și alți factori.

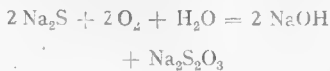
În cazul minereurilor de  $Cu-Zn$ , folosirea individuală a sulfurii de sodiu are acțiune mai bruscă putînd depresa nu numai blenda ci și calcopirita la consumuri mai mari.

Adiosul sulfitului de sodiu după dozarea sulfurii a permis să păstreze extracția de cupru în condițiile depresării blendei. Separarea selectivă a mineralelor de cupru și zinc s-a obținut la mediu slab alcalin, folosînd ca mod factori sulfatul feros ori de zinc împreună cu sulfura de sodiu [110].

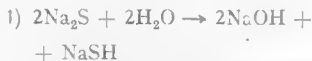
După *A. M. Gault* [3], acțiunea depresantă a sulfurii de sodiu se datorează ionului sulfhidric  $HS^-$  și poartă fie are caracterul sulfuric cînd a un raport critic determinat între concentrația ionilor nașegenați și ionilor sulfidici, la care începe depresiunea sau flotația mineralului (tabelul 7.2).

La cînd locuie xantogenatul etilic se va folosi xantogenatul amilic, a unei concentrații xantogenatul la flotația galenă în mediu slab depresat de 10 mg și nu de 600 ori (v. tabelul 7.2) pe cea a ionilor sulfidici.

Sulfura de sodiu și sulfhidratul de sodiu în soluții apoase la condiționare cu aer produc tiosulfat



oxidarea are loc în două stadii:



În turburealia, în prezența diteritelor minerale, oxidarea decurge repede și ca rezultat apare o importantă cantitate de ioni  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  etc.

Oxidarea sulfurii de sodiu poate conduce la refacerea flotabilității mineralelor anterior depresate, de aceea folo-

Raportul concentrației ionilor sulfhidrici și xantogenatului etilic la care începe depresarea sau flotarea sulfurilor de plumb, cupru, fier (după metoda unghiului de contact nul)

Denumirea mineralului	Raportul $[HS^-] : [X^-]$ necesar pentru depresare	Raportul $[X^-] : [HS^-]$ necesar pentru flotare
Galena	$> 1,6 \cdot 10^{-3}$	$> 620$
Calcopirita	$> 5,7 \cdot 10^{-3}$	$> 17,4$
Pirita	$> 4,8 \cdot 10^{-1}$	$> 2,1$

Pentru depresarea molibdenitei cu sulfură de sodiu se necesită consumuri foarte mari, fapt pentru care acest reactiv se folosește la separarea molibdenitului de alte sulfuri, în consumuri de 5—15 kg/t de concentrat colectiv.

Consumul de sulfură de sodiu la desorbția colectorului de pe concentratele colective polimetalice este de 4—10 kg/t de concentrat.

La tratarea concentratelor colective este necesar să se aleagă o asemenea concentrație critică de sulfură de sodiu care corespunde mineralului de pe care se desoarbe cel mai greu colectorul (tabelul 7.3).

Tabelul 7.3

Concentrații critice de sulfură de sodiu pentru desorbția xantogenatului butilic de la interfața mineral — bulă de aer ( $L : S = 6 : 1$ )

Mineral	Concentrația critică de $Na_2S \cdot 9 H_2O$ [g/l]
Blendă	0,3
Pirită	0,7
Blendă activată cu sulfat de cupru	1,1
Galena	1,3
Bismutină	1,9
Calcopirita	2,0
Pirită activată cu acid sulfuric	2,8
Cinabru	4,2
Calcozin	5,7
Stibină	9,9
Molibdenit	45,5

Cînd concentrația critică pentru mineralele prezente în concentrate diferă mult, atunci este posibilă o desorbție selectivă. Aceasta permite spre exemplu să se înlăture pelicula de colector de pe un mineral și să se păstreze pe altul, cum bunăoară are loc la separarea concentratelor de Cu-Mo cu sulfură de sodiu.

Între potențialul redox, concentrația  $Na_2S$ , a colectorului și flotabilitate, în procesul de separare Cu-Mo s-au stabilit [111] următoarele relații:

— în medii de  $\text{Na}_2\text{S}$  potențialul redox devine negativ și revine la valoare pozitivă numai la consumuri reduse de sulfură de sodiu, pe când la consumuri ridicate de sulfură ori în situația desorbției termice în prezență de sulfură își păstrează valoarea negativă, ceea ce reflectă o oxidare mai redusă a  $\text{Na}_2\text{S}$  datorită reducerii conținutului de  $\text{O}_2$  în mediu cald;

— cea mai ridicată concentrație de xantat în turbureală corespunde valorii maxime negative a potențialului redox. Creșterea concentrației de xantat în turbureală este rezultatul desorbției lui de către  $\text{Na}_2\text{S}$ , fenomen ce reduce flotabilitatea mineralelor de cupru, component de nedorit în concentratul de molibden. O reducere a valorii potențialului indică reducerea concentrației xantatului din turbureală ca urmare a adsorbției lui de către mineralele de cupru ceea ce înrăutățește selectivitatea procesului. Concentrația  $\text{Na}_2\text{S}$  în turbureală, respectiv desorbția xantatului și depresarea sulfurilor de cupru la separarea concentratelor de  $\text{Cu—Mo}$ , se poate controla măsurând potențialul redox.

În situația desorbției termice cu și fără dozare de  $\text{Na}_2\text{S}$  se constată o concentrație liberă de xantat mai mare. Cu creșterea temperaturii se reduce descompunerea  $\text{Na}_2\text{S}$ . Introducerea aburilor reduce presiunea parțială a  $\text{O}_2$  și  $\text{CO}_2$ , respectiv concentrația acestora în turbureală, ceea ce reduce procesul de descompunere a sulfurilor de sodiu, oxidarea fiind redusă.

Produsul de descompunere a xantatului în mediu de  $\text{Na}_2\text{S}$  este tritio-carbonatul. În mediu de  $\text{NaOH}$  tritio-carbonatul se formează într-o pondere mai redusă la aceleași valori ale  $\text{pH}$ -ului. Având în vedere formarea intensivă de tritio-carbonat în sistemul  $\text{Kx—Na}_2\text{S}$  s-a studiat influența tritio-carbonatului asupra sorbției  $\text{Kx}$  suprafața galenei și blendei. La concentrații de 100  $\text{mg/l}$   $\text{Kx}$ , concentrația tritio-carbonatului în procesul de desorbție a variat de la 5 la 300  $\text{mg/l}$ . La creșterea concentrației de tritio-carbonat cantitatea de  $\text{Kx}$  rămasă pe galenă și blendă s-a redus de la 186—200 la 5—18  $\mu\text{g/g}$  (fig. 7.19).

Încercările de flotatie a galenei în mediu de  $\text{Na}_2\text{S}$  și tritio-carbonat au arătat că pe măsura creșterii concentrației tritio-carbonatului până la 14  $\text{mg/l}$ , extracția galenei scade la 4,5%, iar  $\text{pH}$ -ul turburelii crește de la 7,5 la 11,5.

Rezultatele obținute indică asupra capacității de depresare a tritio-carbonatului și a posibilității folosirii lui ca desorbent pentru galenă și blendă [112].

Schimbările cantitative ale tritio-carbonatului, format prin descompunerea xantogenatului de către sulfura de sodiu în procesul de desorbție, precum și ale xantogenatului la suprafața mineralului, pot fi stabilite prin determinarea schimbărilor valorilor potențialului redox.

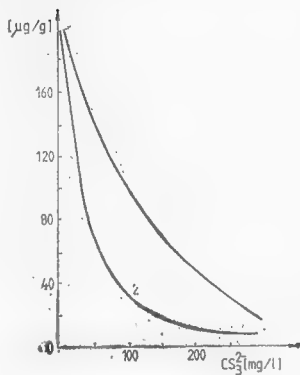


Fig. 7.19. Relația dintre cantitatea de xantogenat de la suprafața mineralelor  $\text{PbS}$  (1),  $\text{ZnS}$  (2) și concentrația de tritio-carbonat de sodiu în procesul de desorbție.

Ca valori optime ale potențialului redox în condiții industriale se consideră valorile optime stabilite la separarea concentratelor colective în încercări de laborator și industriale, iar devierile valorilor de la cea optimă se compensează prin adaosul de sulfură de sodiu la desorbție [113].

Prin folosirea sulfurii de sodiu ca depresant, dozarea acestuia în turbureală conduce la valori negative ale potențialului de electrod, ceea ce explică acțiunea depresantă a sulfurii de sodiu și alcaliilor asupra pîrteii și galenei.

Acțiunea depresantă (ca și cea activantă) a sulfurii de sodiu este determinată de adsorbția  $\text{Na}_2\text{S}$  la suprafața mineralelor, maximum adsorbției de pirită, blendă, calcopirită corespunzînd valorii pH ului la care avem maximum ioni  $\text{HS}^-$  în turbureală [6].

Pentru galenă adsorbția mărită se constată în domeniul pH căreia îi corespunde concentrație ridicată de molecule  $\text{H}_2\text{S}$  și ioni  $\text{S}^{2-}$ .

Sulfura de sodiu este capabilă să înlăture și alți reactivi colectori de la suprafața mineralelor (tabelul 7.4).

*Tabelul 7.4*

**Concentrații critice de sulfură de sodiu pentru desorbția diferiților colectori de la interfața galenă — bula de aer ( $L : S = 6 : 1$ )**

Reactivi	Consum colector [g/t]	Concentrația critică de $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g/l]
Acid oleic	50	0,7—1,0
Oleat de sodiu	50	1,0
Xantogenat etilic	50	1,0
Xantogenat butilic	50	1,25
Petrol	100	1,33
Xantogenat amilic	50	1,50
Aeroflot nr. 25	50	1,50

După desorbție este necesară spălarea nu numai a colectorului ce a trecut în soluție ci și a ionilor  $\text{S}^{2-}$  și  $\text{HS}^-$  care ar putea avea acțiune depresantă asupra flotației ulterioare. În practica industrială, spălarea se realizează prin desecare în clasor și îngroșător cu adaos minim de apă proaspătă.

Ionii de  $\text{S}^{2-}$  și  $\text{HS}^-$ , ce mai rămîn după spălare, se pot înlătura total fie prin oxidare, fie prin adăugare în turbureală a sulfatului de zinc sau feros ce formează cu ionii de sulf și sulfhidrici compuși insolubili:



În procesul de desorbție consumul de  $\text{Na}_2\text{S}$  este ridicat, ceea ce este de nedrept din rațiuni economice cit și pentru faptul că după desorbție el poate duce la pierderi ridicate de plumb și cupru în procesul de separare a concentratului colectiv.

O oarecare reducere a consumului de  $\text{Na}_2\text{S}$  s-a realizat prin folosirea lui comună cu cărbunele activ. Consumul de  $\text{Na}_2\text{S}$  se poate reduce brusc



folosind desorbția în mediu inert (azot) ce evită oxidarea sulfurii de către oxigenul aerului. Înlocuirea aerului cu azot poate reduce până la 3 ori consumul de  $\text{Na}_2\text{S}$ , ceea ce a determinat folosirea lui industrială la separarea  $\text{Cu—Mo}$  la uzinele Cuaen (Peru), Gibraltar (Canada), Ciquicamata (Chile), unde concentratul de  $\text{Cu—Mo}$  se condiționează cu colector apolar și cu depresanți Nowex sau Anamol (component principal este  $\text{Na}_2\text{S}$ ) și apoi se trimite la flotatie în prezența azotului.

În condiții de laborator, desorbția în mediu de azot a colectorului de la suprafața concentratului colectiv de  $\text{Pb—Cu—Zn—S}$  a permis să se reducă de 2 ori consumul de  $\text{Na}_2\text{S}$  precum și o reducere importantă a consumului de sulfat de zinc [125].

Având în vedere acțiunea selectivă depresantă a sulfurii de sodiu asupra flotatiei monazitului, piroclorului și zirconului cu oleat de sodiu [120], s-a elaborat condițiile desorbției selective (fig. 7.20) a colectorului de pe aceste minerale [74].

Prin determinări radiometrice s-a constatat înlăturarea cantitativ selectivă a oleatului de sodiu marcat de pe aceste minerale, iar determinările spectrometrice în infraroșu au relevat rolul principal al ionilor  $\text{HS}^-$  în procesul de desorbție.

Sulfura de sodiu are acțiune selectivă depresantă asupra multor minerale oxidice (fig. 7.21).

Sulfura de sodiu depresează piroclorul, zirconul, ilmenitul, egerinul, augitul. Limonitul, monazitul nu sînt depresate. Sulfura de sodiu în prezența ionilor de  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ , activează cuarțul, feldspatul.

Acțiunea depresant selectivă a sulfurii de sodiu probabil depinde de raportul colector-depresant la suprafața mineralelor. Cu cît suprafața mineralelor conține mai mulți centri activi de fixare a colectoarelor, cu atît este mai redusă acțiunea depresantă a sulfurii de sodiu.

Comportarea diferită a sulfurii de sodiu asupra unor minerale este legată probabil de raportul diferit pe suprafață a microsectoarelor la care se poate adsorbi numai colector (ioni  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ș.a.) și microsectoare pe care colectorul și depresantul se adsorb înlăturîndu-se reciproc ( $\text{Fe}^{3+}$ ), formîndu-se micelle coloidale de sulfură de fier [8].

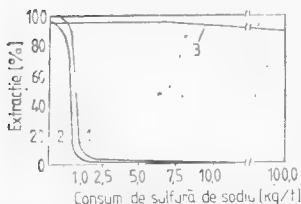


Fig. 7.20. Influența consumului sulfurii de sodiu asupra desorbției oleatului de sodiu (consum 2250 g/t):

1 — piroclor; 2 — zircon; 3 — monazită.

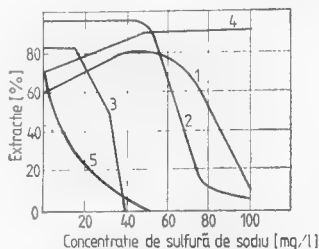


Fig. 7.21. Influența sulfurii de sodiu asupra flotatiei mineralelor cu oleat de sodiu 40 mg/l (1, 2, 3) și 200 mg/l (4, 5):

1 — piroclor; 2 — zircon; 3 — ilmenit;  
4 — limonit; 5 — egerin-augit.

Tratarea prealabilă cu sulfură de sodiu, urmată de înlăturarea soluțiilor de tratare, activează flotarea monazitului și zirconului, practic nu influențează flotarea piroclorului și reduce flotarea microclinului. Tratarea prealabilă fără înlăturarea soluțiilor conduce la reducerea totală a flotației piroclorului și zirconului și nu influențează flotarea monazitei, permițând astfel separarea acestor minerale [74].

Sulfura de sodiu se folosește ca depresant al flotației sulfurilor secundare de cupru, atunci cînd în capul procesului sulfura minerală primară (calcopirita) și galena se frotează numai cu spumant. S-a constatat însă că la unele sorturi de minereuri depresarea calcozinei și bornitului este mai puțin eficientă, motiv pentru care s-au căutat înlocuitori. S-a stabilit că tiourea în mediu de sodă ( $pH = 9,5-10$ ) la consum  $150-200$  g/t depresează bine sulfurile secundare, iar depresarea dispare ușor în continuare la flotarea selectivă a acestora cu dozare de colectori. Cercetările mineralogice ale produselor de flotație au arătat că acțiunea depresantă a tioureei asupra sulfurilor de cupru crește în ordinea: calcopirită, calcozină, bornit. Calcopirita în mediu de sodă practic nu se depresează, pe cînd bornitul și calcozina sînt depresate. Și blenda frotează numai cu spumant în mediu de sodă în prezența tioureei. Tiourea trebuie dozată la măcinarea minereului, care trebuie realizată la o finețe mai avansată decît  $70-75\%$  —  $200$  ochiuri/țol [124].

**Silicatul de sodiu**,  $(Na_2O)_n \cdot (SiO_2)_m$ , se obține prin topirea la  $1300-1500^\circ C$  a cuarțului cu sodă caustică ori cu sulfat de sodiu și cărbune.



Produsul industrial conține  $68-72\%$   $SiO_2$ ,  $26-31\%$   $Na_2O$ ,  $0,6-2\%$   $Al_2O_3 + FeO$ ,  $0,4-0,8\%$   $CaO$ ,  $0,35-2\%$   $SO_2$ .

Raportul numărului de molecule de cuarț la numărul de molecule de sodă reprezintă modulul silicatlui de sodiu, pentru produsul tehnic fiind în limitele  $2-3,5$ .

La solubilizarea silicatlui de sodiu, ca urmare a hidrolizei, se formează acid silicic și  $NaOH$  care determină caracterul alcalin al soluțiilor.



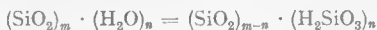
Procesul decurge în două faze: la început are loc hidratarea micelilor coloidale și silicatlui solubilizat, iar apoi disocierea electrolitică și hidrolitică a moleculelor și micelilor hidratate.

La tratarea silicatlui de sodiu cu soluții ale acizilor se obține „silicatul activat” ce conține importantă cantitate de acid silicic.



Particulele coloidale de acid silicic, ce se formează la hidroliză și la activarea silicatlui, pot lega parte din moleculele de apă, ceea ce schimbă raportul dintre moleculele  $SiO_2$  și  $H_2O$ .

De aceea, formula acidului silicic coloidal se poate prezenta:



Se presupune că agregatul din  $m-n$  molecule  $SiO_2$  se află în centrul principal, iar moleculele  $H_2SiO_3$  la suprafață. Din moleculele  $H_2SiO_3$  parte din ioni de hidrogen trec în apă, fapt pentru care particula obține sarcină negativă.

Compoziția soluțiilor și gradul de dispersie a particulelor de acid silicic este funcție de  $pH$ , de concentrația soluției, de timpul de păstrare după pregătire. Cu cât este mai mare alcalinitatea cu atât este mai mare gradul de dispersie. Mecanismul de depresare a silicatului de sodiu este complicat și încă insuficient studiat. Se crede că la dozarea silicatului de sodiu au loc următoarele acțiuni:

- înlăturarea anionilor colectorului de către ionii  $HSiO_3^-$ ,  $SiO_3^{2-}$  și  $OH^-$ ;
- fixarea ionilor de silicat fără înlăturarea colectorului;
- lipirea particulelor coloidale hidrofile ale acidului silicic pe suprafața mineralelor.

Acțiunea depresantă a  $Na_2SiO_3$  este funcție de cantitatea adsorbită pe mineral. Acțiunea general depresantă este efectul hidratației și depinde de raportul suprafeței ocupate de colector, față de depresant și de alți ioni, depresarea fiind determinată de diametrul mai mare a micelilor silicatului comparativ cu cele ale lungimii colectorului carboxilic. Micelele ionice ale silicatului ecranază acțiunea hidrofobizantă a colectorului, împiedicând fixarea particulei pe bula de aer.

Silicatul de sodiu este depresant puțin selectiv și la concentrații mari poate depresa toate mineralele. Cu toate acestea, acțiunea depresantă asupra mineralelor în cazul unui colector anionic scade în următoarea ordine: cuarț, silicați, oxizi, carbonați, sulfuri, minerale natural hidrofobe.

Separarea cu silicat de sodiu a mineralelor ce aparțin aceleiași clase este dificilă. Ridicarea selectivității reactivului se obține pe următoarele căi:

- alegerea corespunzătoare a dozajului sodei calcinate, silicatului de sodiu și colectorului;
- tratarea turburelii cu silicat de sodiu la temperatură ridicată.

La separarea mineralelor de calciu în produsul spumă dintr-un concentrat colectiv ce mai conține piroclor, zircon ș.a., acțiunea silicatului de sodiu în mediu de sodă poate fi amplificată de silicoflorură de sodiu; această amplificare se explică prin faptul că la interacțiunea  $Na_2SiO_3$  cu  $Na_2SiF_6$  silicofluorura de sodiu acționează cu alcaliile formate în soluție de rezultat a hidrolizei silicatului de sodiu:



sau



Acidul ortosilicic format ca rezultat al reacției, probabil determină separarea selectivă a mineralelor din concentratul colectiv tratat la temperatura  $t = 80^\circ C$  (consum de reactivi:  $Na_2SiO_3$  10 kg/t;  $Na_2SiF_6$  1,5 kg/t;  $Na_2CO_3$  1 kg/t;

— adăugarea în turbureală a sărurilor metalelor polivalente, precum și dozarea în turbureală a soluției pregătite din silicat de sodiu și ioni ai metalelor polivalente. Ca rezultat al acțiunii cationilor polivalenți cu silicatul de sodiu, se formează un compus cu însușiri noi, acești cationi amplificând fixarea silicatului de sodiu pe minerale.

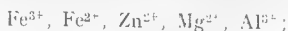
După cum rezultă din tabelul 7.5 la flotația mineralelor cu oleat de sodiu în mediu de sodă calcinată în prezența silicatului de sodiu și a sărurilor metalelor polivalente, extracția în greutate este diferită în funcție de dozarea sărurilor: separată sau în amestec cu silicatul de sodiu.

Influența sărurilor metalelor polivalente asupra flotației mineralelor în prezența silicatlui de sodiu

Sare	Extracție în greutate [%]			
	fluorină	calcit	scheelit	apatit
În absența sărurilor	97,6	97,0	97,8	95,5
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$	<u>58,6</u> 65,4	<u>51,1</u> 47,4	<u>13,3</u> 20,1	<u>44,0</u> 24,3
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	<u>23,7</u> 41,5	<u>66,3</u> 38,5	<u>37,4</u> 21,7	<u>67,2</u> 95,1
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	<u>86,4</u> 56,1	<u>20,9</u> 36,7	<u>56,4</u> 34,3	<u>4,9</u> 54,8
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	<u>57,0</u> 87,9	<u>81,8</u> 18,3	<u>66,5</u> 95,5	<u>95,8</u> 57,3
$ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	<u>20,8</u> 16,0	<u>85,4</u> 24,2	<u>38,8</u> 23,3	<u>9,3</u> 5,6

*Notă.* Pentru fiecare mineral în prezența sărurilor se dau două extracții: la numărător extracția la dozarea separată a sărurilor metalelor și silicatlui de sodiu, la numărator dozarea lor împreună sub formă de amestec.

Amplificarea acțiunii silicatlui de sodiu prin dozarea sărurilor metalelor polivalente, în mediu de sodă, decurge după ordinea descrescândă:



— folosirea silicatlui de sodiu „activat” adică tratat cu acizi. Dozarea unui amestec 4 : 1 silicat de sodiu : acid sulfuric se folosește ca înlocuitor al amidonului la flotația mineralelor de fier;

— tratarea acidă a turburelii; la flotația oxizilor de fier în mediu slab acid o acțiune selectivă mai bună a silicatlui de sodiu se obține în cazul când turbureala a fost tratată în prealabil cu acid sulfuric și ulterior cu depresant.

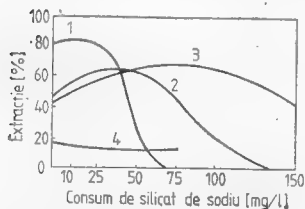


Fig. 7.22 Influența silicatlui de sodiu asupra flotației mineralelor cu oleat de sodiu;

Consum oleat de sodiu: 1, 2, 3 — (25 mg/l); 4 (200 mg/l):

1 — piroclor; 2 — zircon; 3 — monazită; 4 — microclin.

Silicatul de sodiu se folosește: la flotarea selectivă a mineralelor nesulfurice, pentru depresarea șlamurilor la flotația sulfurilor, la flotația minereurilor cu sulf, grafit etc.

La flotarea cu acid oleic, silicatul de sodiu se folosește ca depresant al cuarțului și altor silicați precum și a calcitului, fluorinei, apatitului (la consumuri mari). În multe cazuri este un depresant selectiv (fig. 7.22).

Deoarece la consumuri mai mici are acțiune depresantă mai puternică asupra microclinului, calcitei, piroclorului decât

asupra monazitului, zirconului ș.a., există posibilitatea separării acestora prin flotare selectivă [74].

Consumul silicatlui de sodiu în general este de ordinul 100—300 g/t, uneori ajungând la 2—3 kg/t, iar la tratările în vederea desorbției selective ajunge chiar la 5—10 kg/t.

Pentru flotație este indicat silicatul cu modul 2,2—3,0 aceasta deoarece folosind silicat cu modul sub 2,2 se obține un mediu puternic alcalin însă cu acțiune slab depresantă asupra silicaților, iar la modul peste 3,0 silicatul de sodiu este greu solubil.

**Cianurile** sînt substanțe ce conțin grupa monovalentă CN. În flotație se folosesc cianurile de sodiu, de potasiu, feri și ferocianura. Substanțele tehnice conțin 85—90% NaCN sau 90—95% KCN. Industrial se obțin prin topirea cianurii de calciu în prezența cărbunelui, clorurii de sodiu ori carbonatului de sodiu după reacția:



La obținerea cianurii de potasiu, la topire se adaugă clorură și carbonat de potasiu,



Topirea are loc în cuptoare electrice monofazice. Cianurile sînt otrăvuri puternice, fiind higroscopice se descompun formînd acid cianhidric,



Cianurile deprezează sulfurile de fier, blenda și în concentrații mai mari calcopirita. Sulfurile secundare de cupru și în special covelina, calcozina se deprezează greu cu cianură, deoarece ele se dizolvă în cianură, consumînd ioni  $\text{CN}^-$  din soluție.

NaCN acționează numai asupra blendei feruginoase, acțiunea depresantă asupra blendei lipsite de fier scăzînd pe măsura creșterii consumului. Dimpotrivă, pentru asemenea blende la pH ridicat și consumuri mărite de NaCN se constată activare. Acțiunea activantă a NaCN se previne prin dozarea împreună cu  $\text{ZnSO}_4$  pentru formarea cianurii de zinc și a cianurii complexe, ce sînt de asemenea depresanți și pentru mineralele secundare de cupru.



Raportul KCN :  $\text{ZnSO}_4$  este 1 : 2,18 pentru formarea  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  și 1 : 1,09 pentru formarea  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ .

Acțiunea cianurilor metalelor alcaline asupra blendei și mineralelor de cupru, după unii autori, este determinată de capacitatea cianurilor de a trece în soluție ioni de cupru de la suprafața mineralelor. După alți autori, acțiunea depresantă constă în formarea la suprafața mineralelor a cianurilor metalelor grele, ce fiind greu solubile împiedică acțiunea colectorilor. Cianurile de asemenea pot solubiliza pelicula de xantogenat de pe suprafața mineralelor, deoarece ele pot forma ioni complecși stabili.

În cazul calcopiritei, solubilizarea de către cianură a peliculei xantogenatului de cupru monovalent are loc deoarece formându-se ionul complex  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  concentrația ionilor de cupru din turbureală se reduce și astfel nu poate avea loc reacția cu xantogenatul.

După *A.M. Gaudin* [3], depresarea calcopiritei are loc atunci cînd  $[\text{Cu}^+] \cdot [\text{X}^-] < 10^{-25}$ .

În mod analog are loc solubilizarea peliculei superficiale de xantogenati ai altor metale în cazul cînd cianura cu metalul mineralului sulfură poate da ion complex stabil, atunci xantogenatii acestor metale se vor solubiliză în cianură iar sulfurile acestor metale vor fi depresate.

La flotarea selectivă a sulfurilor de Pb, Zn, Cu din minereuri ce conțin pirită de origine vulcanică ori sedimentară folosind tehnologia bazată pe  $\text{pH}$ —NaCN, pirita se depresează insuficient.

În afară de aceasta, acoperirea cu compuși de Fe a suprafeței mineralelor supuse flotației, compușii formați în condițiile la care decurge flotația afectează mult extracția mineralelor utile. Prin metoda spectroscopiei electronice s-au cercetat compușii superficiali de pe pirită și s-a constatat că flotația piritei este posibilă numai atunci cînd suprafața ei este total liberă și disponibilă pentru adsorbția dixantogenatului. Cauza principală a depresării piritei și a altor minerale în cazul minereurilor complexe se consideră că o constituie formarea hidroxidului de fier la suprafața piritei, compas mai mult stabil decît dixantogenatul ori cianurile. Chiar la  $\text{pH}$  de la 6 la 9 independent de potențialul redox Eh cianurile de fier s-au depistat în cantități mici la suprafața piritei, deoarece hidroxidul de fier pe suprafața piritei este mai stabil în aceste condiții. De aceea cianura folosită ca depresant la  $\text{pH}$  alcalin are un rol secundar [116].

În funcție de solubilizarea xantogenatilor în cianuri, metalele, după *I.A. Kakorschi* [18] se împart în trei grupe:

- grupa I: plumb, bismut, staniu, stibiu, arsen, rubid; aceste metale nu formează ioni complecși cu cianurile, xantogenatii lor nu se solubilizează în cianuri, iar sulfurile lor nu se depresează cu cianuri;
- grupa II: mercur, cadmiu, cupru; aceste metale formează cu cianurile ioni complecși de stabilitate medie. Xantogenatii acestor metale posedă o solubilitate medie, iar sulfurile lor sînt depresate de către cianuri doar la consumuri ridicate;
- grupa III: zinc, nichel, aur, fier; aceste metale formează cu cianurile ioni complecși stabili. Xantogenatii acestor metale se dizolvă ușor în cianură, iar sulfurile lor se depresează ușor de către cianuri.

După locul metalelor, în aceste grupe, se poate stabili ușurința ori greutatea separării sulfurilor prin dozarea cianurilor. Cu cît se situează mai departe metalele unul de altul, cu atît mai ușor se separă sulfurile lor. De exemplu, separarea galenei de blendă, pirită, este ușoară, separarea însă de mineralele de cupru este mai grea necesitînd consumuri ridicate de cianură, pe cînd separarea sulfurilor cuprului de blendă este o problemă foarte dificilă.

Aștorea deactivantă a cianurilor constă în solubilizarea peliculei de sulfură de cupru de pe suprafața blendei.



Blenda dezactivată astfel nu flotează.

În prezența sulfurilor secundare de cupru pentru dezactivare se necesită un mare consum de cianură, iar înlăturarea totală a ionilor de cupru este greu realizabilă, de aceea se fac încercări de căutare a altor agenți de dezactivare. Dezactivarea blendei trebuie condusă la valori ale  $pH$ -ului la care adsorbția ionilor de cupru este minimă ( $pH \leq 2$  sau  $pH \geq 11-12$ ). În mediu acid oxidarea și solubilizarea sulfurilor de cupru este intensificată de ioni de  $Fe^{3+}$ .



După *I.D. Sullivan*, sulfurile de cupru în soluție acidulată de  $Fe_2(SO_4)_3$  se solubilizează în ordinea:  $Cu_2S > Cu_5FeS_4 > CuFeS_2$ .

De obicei, pentru flotarea selectivă, cianurile se folosesc împreună cu sulfatul de zinc în diferite proporții ce asigură formarea cianurii de zinc greu solubile, sau la exces de  $NaCN$  a sării complexe solubile  $Na_2Zn(CN)_4$ . Amestecul de sulfat de zinc și cianură se folosește în tulbureli alcaline la  $pH = 7,5-9$ , de obicei realizat cu dozarea sodiei calcinate. Acest amestec depresează puternic blenda și pirita, nu depresează galena și depresează calcopirita doar la consumuri mari. În practică, amestecul sulfat de zinc — cianură se folosește la separarea: 1) galena de blendă și sulfuri de fier; 2) calcopirită de blendă și sulfuri de fier; 3) galena de calcopirită și sulfuri de fier.

Separarea galenei de sulfuri secundare de cupru de asemenea poate fi realizată cu amestec de sulfat de zinc — cianură, cu condiția ca amestecul să se facă în raport corespunzător formării sării complexe  $Na_2Zn(CN)_4$ .

În practică dozajul sulfatului de zinc depășește pe cel al cianurii, de 2—10 ori.

Deoarece acest raport este sub 2, ionii cian și zinc se vor afla sub formă de precipitate (tabelul 7.6) și tulbureala va conține puțini ioni liberi de cian, deoarece solubilitatea cianurii de zinc în apă este redusă.

Ionii complecși și cianura de zinc pot să reducă concentrația ionilor de cupru din soluție, după reacțiile:



Tabelul 7.6

Forma de prezență a zincului și cianului în mediu alcalin (sodă calcinată)

Raport molar " — $\frac{\text{moli NaCN}}{\text{moli ZnSO}_4}$	Forme de prezență
" sub 2	Precipitat $Zn(CN)_2$ și carbonați de zinc
" = 2—4	Parțial precipitat $Zn(CN)_2$ și carbonat de zinc Parțial combinație complexă $Na_2Zn(CN)_4$
" peste 4	Sub forma de $Na_2Zn(CN)_4$ și ioni liberi de cian

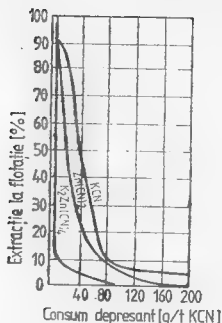


Fig. 7.23. Flotația blendei la consum variabil KCN;  $K_2Zn(CN)_4$  și  $Zn(CN)_2$  la  $pH = 9,5 - 10$ . Consum  $CuSO_4$  50 g/t, xantat butilic 50 g/t, terpineol 30 g/t.

De aceea, acțiunea lor este similară cu cea a cianurii.

Se consideră că folosirea  $Na_2Zn(CN)_4$  joacă rol de tampon, asigurând necesarul de ioni  $CN^-$ .  $Na_2Zn(CN)_4$  are acțiune dezactivantă asupra blendei, însă acțiunea sa depresantă mai bună decât a  $Zn(CN)_2$  nu poate fi explicată numai prin aceasta (fig. 7.23).

Determinările zincului și  $CN^-$  adsorbite de minerale au arătat că blenda, calcopirita și bornitul adsorb zincul în cantități mai mari decât cianul, ceea ce denotă că la dozarea  $K_2Zn(CN)_4$  pe lângă dezactivarea mineralelor, are loc adsorbția ionilor de zinc, adsorbție ce împiedică dizolvarea în continuare a mineralelor, fapt pentru care în soluție rămâne o cantitate importantă de depresant ce asigură depresarea. Zincul adsorbit de suprafața mineralelor crează probabil condiții nefavorabile fixării xantogenatilor.

Acțiunea principală la folosirea cianurii și sulfatului de zinc probabil se datorește cianurii de zinc care joacă rol de rezervă pentru formarea și menținerea conținutului ionilor cian la nivel constant, după reacția:



Anionul  $CN^-$  se adsoarbe pe mineral împiedicând adsorbția xantogenatului și de asemenea acționează cu ionii de cupru din soluție după reacția:



Cianura de zinc se adsoarbe pe mineral formînd o peliculă hidrofilă ce conține zinc puternic fixat pe mineral, peliculă ce împiedică adsorbția xantogenatului. De asemenea, are loc schimbul ionilor  $Zn^{2+}$  cu ioni  $Cu^{2+}$  ce sînt activanți, formîndu-se cianuri complexe de cupru.

Acțiunea diferă funcție de  $pH$ . La valori ale  $pH$ -ului pînă la 8,5 se adsoarbe cianura de zinc. La  $pH = 7,5 - 10$ , depresarea se realizează prin menținerea concentrației cianurii libere ce împiedică adsorbția xantogenatului, precum și datorită formării hidroxidului de zinc.

**Feri și ferocianurile.**  $K_3Fe(CN)_6$  și  $K_4Fe(CN)_6$ , se folosesc pentru depresarea sulfurilor secundare de cupru. Acțiunea depresantă a fericianurii se datorește formării fericianurilor metalelor grele sub formă coloidală și lipirii lor pe minerale, iar acțiunea ferocianurii se datorește capacității de oxidare a acestora. Sorbția fericianurii pe minerale este ireversibilă, ce demonstrează caracterul chimic al acțiunii. Procesul sorbției depresantului decurge încet. S-a stabilit că pentru calcozină depresant eficient este fericianura de cupru, iar pentru bornit fericianura de fier. La  $pH$  mare are loc descompunerea fericianurilor, ce reduce efectul lor depresant. Asupra sorbției fericianurii de către mineralele secundare de cupru influențează gradul lor de oxidare, mineralele mai oxidante adsorbînd o cantitate mai mare sînt mai puternic depresate de fericianură.



Fericiaturile practic nu depresează pirita, foarte slab depresează galena, iar calcopirita se depresează la consumuri ridicate.

**Sulfatul de zinc** se obține prin dizolvare în soluție 18—25%  $H_2SO_4$  a diferitelor materii prime ce conțin zinc ori oxid de zinc. Dizolvarea are loc la  $t = 80—100^\circ C$  după reacția:



Sulfatul de zinc și zincății se folosesc de obicei în mediu de sodă pentru depresarea blendei și mineralelor de cupru. În mediu de sodă se formează un precipitat amorf (criptocristalin) de carbonat de zinc. Acest precipitat la  $pH = 7—10$  se fixează pe toate mineralele însă are acțiune depresantă numai asupra blendei. Studiind acțiunea sulfatului de zinc în mediu de sodă, s-a constatat că, chiar în condiția adsorbției xantatului pe blendă, depresarea acestuia are loc ca urmare a fixării concomitente pe blendă a xantatului și carbonatului de zinc, precipitat greu solubil, puternic hidratat ce depresează conform schemei



Această ipoteză s-a confirmat prin spălarea cu  $HCl$  a stratului de coprecipitat [96]. În mediu acid, sulfatul de zinc nu depresează blenda deoarece în aceste condiții nu formează precipitate. Dacă în mediu alcalin se înlocuiește soda calcinată cu hidroxid de sodiu, atunci la  $pH$  sub 11 se formează precipitate critaline de  $Zn(OH)_2$  ce nu depresează blenda. La  $pH$  peste 11 se formează zincăți solubili ce posedă însușiri depresante.

Între gradul de depresare a flotației și cantitatea de particule coloidale de hidroxid de zinc din turbureală, este o relație directă (fig. 7.24), cauza depresării fiind fixarea precipitatelor coloidale care le hidrofiliizează amplificând astfel stabilitatea peliculelor de hidrat ce înconjoară mineralele și împiedică astfel fixarea xantogenaților.

Nu este însă clară selectivitatea procesului de depresare, de ce blenda se depresează și galena sau calcopirita nu sînt depresate.

Amestecul de sodă și sulfat de zinc se folosește la separarea blendei de mineralele de cupru. Acest amestec depresează mai slab blenda în comparație cu cianura, dar dacă mineralul conține sulfuri secundare sau carbonați de cupru atunci o depresare bună cu cianuri nu se poate realiza. În condițiile cînd mineralul conține minerale solubile în cianură, rezultate

mai bune se obțin folosind amestec sodă-sulfat de zinc. În practică, acest amestec este recomandat pentru decuprarea și deferizarea concentratelor zincoase. Consumul de sulfat de zinc este de 2—5 kg/t concentrat (sulfat de zinc anhidru) și cca 1 kg/t sodă calcinată. În spumă vor trece calcopirita, pirita, iar blenda se va obține ca produs cameră. Înainte de flotație este necesară desorbția colectorului cu sulfură de sodiu.

La creșterea  $pH$ -ului peste 9,5—10, în turbureală se formează zincăți după reacția:

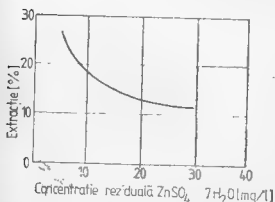


Fig. 7.24. Rezultatele flotației blendei după înlăturarea parțială a sulfatului de zinc.

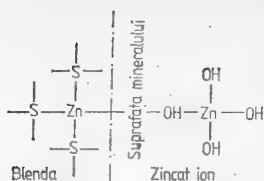


Fig. 7.25. Schema legăturii tetraedrilor rețelei cristaline a blendei și ionilor zincat.

Ionii zincat se adsorb de către blendă și nu se adsorb de către calcopirită, bornit, galenă, pirită, fapt pentru care numai blenda se depresează de către zincat (fig. 7.26) și 7.27).

Adsorbția selectivă a anionilor zincat de către blendă probabil se datorează configurației electronice și structurii geometrice similare a ionilor zincat și rețelei mineralului, apropierea dimensiunii tetraedrilor și atomului central care este similar pentru blendă și zincat, ceea ce determină asemănări.

Determinări ale sorbției zincului la suprafața blendei, calcopiritei, galenei, piritei și bornitului au arătat că blenda nu adsoarbe zincul din soluții de hidroxid de zinc ci numai din soluții de zincat. Zincul se adsoarbe pe blendă numai atunci când există exces de ioni hidroxil mai mare decât cel stoechiometric necesar pentru formarea hidroxidului de zinc, adică atunci când apare posibilitatea formării zincatilor, sorbția zincului fiind direct proporțională cu excesul de ioni OH<sup>-</sup>. Sorbția va atinge maximum în momentul terminării trecerii hidroxidului de zinc în zincat și va rămâne constantă la creșterea în continuare a concentrației ionilor hidroxil (la valori peste raportul NaOH : ZnSO<sub>4</sub> = 8).

Absența sorbției de către blendă a zincului din soluții de hidroxid de zinc și existența sorbției din soluții de zincat permite concluzia că pentru depresarea blendei este necesară existența compușilor de tipul Zn [Zn(OH)<sub>2</sub> (OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> și [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Concluzia a fost verificată la flotația

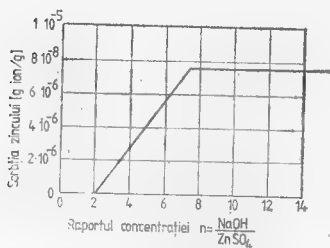


Fig. 7.26. Sorbția zincului pe blendă funcție de raportul concentrației NaOH și ZnSO<sub>4</sub>.

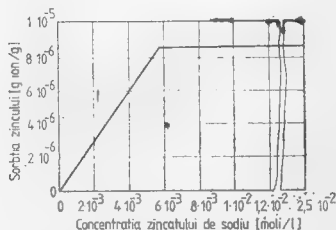


Fig. 7.27. Influența concentrației inițiale asupra sorbției zincatului pe blendă (la pH = 7-8).

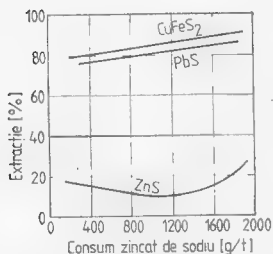


Fig. 7.28. Influența consumului zincatilor asupra extracției.

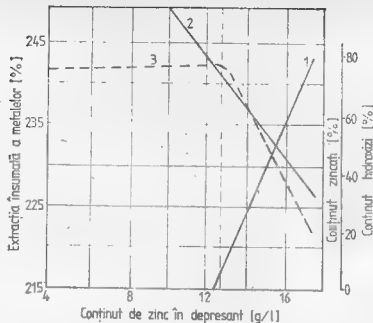


Fig. 7.29. Date industriale privind valoarea indicatorilor tehnologici în funcție de structura depresantului:

1 — conținut în formă de hidroxi; 2 — conținut în formă de zincat; 3 — extracția însumată a metalelor în concentratele individuale.

concentratului de Cu—Pb din concentratul colectiv de sulfuri polimetalice, constatându-se în încercări de laborator o selectivitate ridicată la separare (fig. 7.28).

Rezultatele încercărilor industriale a influenței diferitelor forme de structură a depresantului asupra extracției de metal se prezintă în figura 7.29 și confirmă rezultatele încercărilor de laborator: extracția metalelor în concentratele individuale crește direct proporțional cu conținutul formei zincat și este invers proporțională cu conținutul formei hidroxi [115].

Zincatii, comparativ cu cianura și sulfatul de zinc, asigură realizarea unor indicatori de flotație superiori (fig. 7.30).

Prin folosirea zincatilor (se pregătesc prin dizolvarea ZnO tehnic în soluție NaOH concentrată, sau prin dizolvarea sulfatului de zinc în soluție NaOH) la prepararea minereurilor polimetalice, există posibilitatea realizării unor extracții superioare de cupru.

Prelucrarea unui minereu complex conform figurii 7.31, folosind zincat pentru depresarea blendei, ar permite să se elimine din fiecare ciclu acel mineral al cărui conținut este mai mare și să se realizeze principiul „să nu se prelucereze nimic în plus”.

Consumul de sulfat de zinc la depresarea cu zincat a blendei este de 2,5 kg/t concentrat colectiv de Pb—Cu—Zn (calculat sulfat anhidru), iar consumul de hidroxid de sodiu este 3 kg/t.

În practică, sulfatul de zinc mai rar se dozează singur, cel mai frecvent se dozează împreună cu cianură pentru depresarea blendei și piritei.

Sulfatul de zinc similar sulfatului feros, frecvent se dozează împreună cu sulfura de sodiu la flotația minereurilor de Cu—Zn, atunci când minele nu conține adsorbanti ai ionilor de cupru. La dozarea sulfurii de sodiu împreună cu sulfatul de zinc are loc reacția:



Sulfura de zinc coloidală formată reacționează cu cationii de cupru și plumb din turbureală, reduce concentrația lor și astfel împiedică activarea blendei.

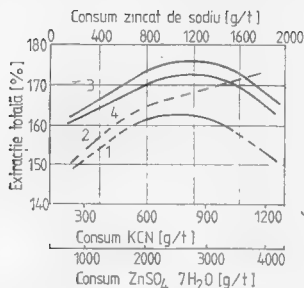


Fig. 7.30. Compararea selectivității acțiunii zincatilor (3, 4) cu a KCN și ZnSO<sub>4</sub> la separarea blendă-calcopirită (1) și blendă-galenă (2).

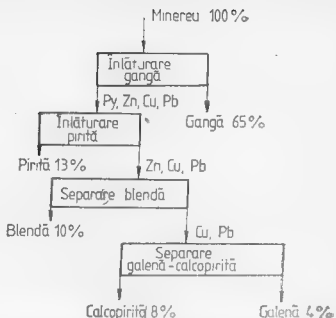


Fig. 7.31. Schema de principiu de separare a mineralelor la prepararea unui minereu complex folosind zincatii.

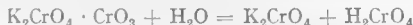
**Cromații și bicromații** sînt depresanți mai puțin răspîndiți, se folosesc pentru depresarea galenei, baritei, calcitei. Ei sînt săruri acide. Din formula bicromatului  $K_2CrO_4 \cdot CrO_3$  rezultă că acesta conține cromat de potasiu și anhidridă cromică. Sărurile acidului cromic în mediu acid sînt puternici oxidanți ( $Cr^{4+}$  se reduce la  $Cr^{3+}$ ). Industrial bicromatul de sodiu se obține prin calcinare oxidantă a cromitului prăjit, amestecat cu sodă și dolomită, urmată de tratarea cu acid sulfuric. Soluția obținută se vaporizează și se filtrează. Uneori tratarea nu se face cu acid sulfuric, ci cu acid carbonic deoarece este mai ieftin.



Bicromatul de potasiu se obține prin descompunerea cu clorură de potasiu a bicromatului de sodiu.



Prin solubilizarea în apă a bicromatului de potasiu, se obține o soluție de cromat de potasiu și acid cromic,



În tulbureli acide, ionii cromat se află în echilibru cu ionii bicromat după reacția,



În mediu bazic, bicromații formează cromați,



Ionii cromat ce se formează prin dozarea în tulbureală a bicromaților pot înlocui ionii  $SO_4^{2-}$  de la suprafața galenei, iar la concentrații ridicate pot înlocui ionii xantogenat. Înlocuirea este posibilă deoarece cromatul de plumb este greu solubil. La suprafața calcopiritei și piritei nu se formează

cromați, iar oxidarea lor are loc la  $pH$  sub 7—8. După capacitatea de adsorbție a ionilor  $HCrO_4^-$  și  $CrO_4^{2-}$ , mineralele se înșiruiesc astfel:  $PbS > ZnS > FeS_2 > CuFeS_2$ . Oxidarea galenei de către bicromat are loc la  $pH$  sub 10,5—11.

Stabilitatea cea mai mare o are pelicula de cromat de plumb formată la  $pH = 6,8-7$ .

Fixarea ionilor cromat pe minerale are loc independent de fixarea xantogenatilor; probabil pe alte sectoare ale suprafeței.

Din încercările de sorbție a xantogenatului etilic și de flotație în prezența  $K_2CrO_4$  rezultă că flotația este depresată, pe cînd sorbția

xantogenatului are loc în prezența depresantului (fig. 7.32), reducerea sorbției avînd loc doar la consumuri ridicate de cromat de potasiu.

Rezultă că depresarea flotației nu poate fi datorită reducerii adsorbției colectorului ci prezenței pe mineral a ionilor cromat, care posedînd un mare grad de hidratare acoperă efectul de hidrofobizare a colectorului. Deoarece lungimea cromat ionului este de 3,5—4 Å, acțiunea hidrofilizantă a cromat ionului nu poate fi considerată ca o „ecranare” a suprafeței, așa cum este cazul cu silicatul de sodiu.

Bicromații se folosesc pentru separarea concentratelor plumbo-cuproase în consumuri de 0,5—2 kg/t de concentrat. Depresarea cea mai bună a galenei are loc în mediu slab acid ( $pH = 5-6$ ). Procedee de separare cu folosirea bicromatului are următoarele dezavantaje: nu se depresează galena activată cu ioni de cupru, parțial se depresează bornitul, se depresează blenda ceca ce conduce la obținerea unui concentrat plumbos impur.

Permanganatul de potasiu  $KMnO_4$ , se dizolvă ușor în apă și la  $t = 200^\circ C$  se dezagregă, conform reacției:



Înșușirile oxidante sînt puternice și depind de  $pH$ -ul mediului.

Se produce permanganat cu 92—96%  $KMnO_4$ , 2,5—3%  $MnO_2$  și 0,4—0,8%  $SO_4$ .

Se folosește împreună cu sulfitul de sodiu pentru depresarea mineralelor de arsen în flotația aurului. Permanganatul de potasiu depresează barita și este depresant mai slab pentru calcită și casiterit [8].

Permanganatul de potasiu a fost propus pentru depresarea mineralelor cuprifere la separarea concentratelor plumbo-cuproase. Flotația galenei are loc prin dozarea fracționată a permanganatului de potasiu.

Comportarea diferită a mineralelor la flotație în prezența  $KMnO_4$  este explicată prin formarea la suprafața particulelor de blendă, calcopirită și pirită, a unor pelicule coloidale stabile, ca produs al acțiunii lor cu  $KMnO_4$ . De pe galenă aceste produse trec în faza lichidă.

Separarea galenei de calcopirită este funcție de  $pH$  (fig. 7.33). Pentru obținerea indicatorilor optimi de separare, este necesară menținerea  $pH = 6-7$ .

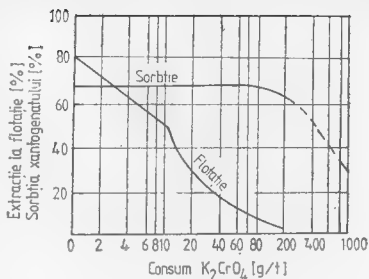


Fig. 7.32. Flotația galenei și sorbția xantogenatului la consumuri variabile de  $K_2CrO_4$  (consum etilxantogenat 50 g/t, ulei de pin 20 g/t).

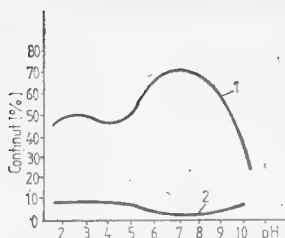


Fig. 7.33. Conținutul de plumb și cupru funcție de pH-ul turburelii:  
1 — plumb; 2 — cupru.

Acțiunea permanganatului de potasiu cu calcopirita conduce la descompunere a superficială a rețelei cristaline a mineralului și la formarea hidroxizilor și oxizilor în stare amorfă. Pe galenă, prin determinări difractometrice, asemenea transformări nu s-au constatat.

Consumul de permanganat de potasiu este de 200—300 g/t concentrat supus separării.

#### Fluorura și silicofluorura de sodiu.

Fluorura de sodiu se obține ca rezultat al acțiunii acidului fluorhidric cu soda ori prin tratarea cu sodă a gazelor cu fluor rezultate din industria superfosfaților.

Se produce substanță cu 80—95%  $\text{NaF}$ , sau cu 70% în cazul celui obținut din tratarea gazelor cu fluor.

Silicofluorura de sodiu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  se obține prin acțiunea acidului hexafluosilicic (20%) cu  $\text{NaCl}$  la  $t = 15\text{—}20^\circ\text{C}$ .



Se produce atât uscat cât și în stare umedă, la concentrații de 93—98%.

Fluorura de sodiu activează flotația spodumenului, berilului, fluorinei și depresează flotația apatitului și altor silicați.

Silicofluorura de sodiu la flotația ilmenitului și cloritului cu emulsie de ulei de tall în mediu slab acid, depresează cloritul, iar la flotația minerurilor de piroclor — zircon cu alchilsulfati depresează piroclorul. Se folosește ca regulator de mediu și depresant selectiv la separarea rutilului de zircon, pentru depresarea topazului și altor minerale de gangă în procesul de reflare a casiteritului. Se utilizează ca activant al piritei și s-a brevetat de asemenea ca activant la flotația aurului.

În soluție de silicofluorură de sodiu sînt prezenți ioni și molecule de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{SiF}_4$  (solubil),  $\text{HF}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$  și cel al acidului silicic ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ).

Factorii ce duc la depresarea mineralelor sînt: crearea mediului acid, care îngreunează flotația cu acizi grași, formarea particulelor coloidale  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  capabile să se fixeze pe minerale și să le deprezeze, prezența ionilor  $\text{SiF}_6^{2-}$  și a micelilor acestor ioni și absorbția lor pe minerale.

**Clorura de var**,  $\text{CaOCl}_2$ , se obține introducînd un curent de  $\text{Cl}_2$  în  $\text{Ca(OH)}_2$ , pînă la saturarea soluției. Este considerată ca un amestec de  $\text{Ca(ClO)}_2$  și  $\text{CaCl}_2$ . Este un puternic oxidant. A fost încercată ca depresant al calcopiritei în procesul de separare a concentratului de  $\text{Pb—Cu}$  [40], explicîndu-se acțiunea prin formarea pe galenă a unei pelicule instabile de sulfat de plumb și pe calcopirită a unei pelicule fixate puternic pe hidroxil, care explică depresarea ei. În mediu apos, clorura de var hidrolizează alcalin și funcționează ca oxidant.

În urma hidrolizei alcalinizează puternic mediul și acționează ca oxidant cu colectorii sulfhidrici.

Prin metode radiometrice s-a studiat efectul depresant specific al clorurii de var asupra calcopiritei, în prezența blendei și s-a constatat o reducere puternică a adsorbției xantatilor pe calcopirită, pe cînd pe blendă adsorbția nu a fost influențată, în domeniul de concentrație 4—40 mg/l clor activ.

La separarea blendei de calcopirită și calcozină din concentrate de cupru-zinc, prin tratare termică prealabilă, s-a constatat că dozarea oxidanților (peroxid de hidrogen, hipoclorit de calciu) la suprafața mineralelor de cupru se formează peroxid de cupru stabil în mediu apos dar și hidrofil, pe cînd pe suprafața blendei un asemenea compus foarte solubil nu se poate forma, ceea ce face ca ea să-și păstreze flotabilitatea [117].

În același timp are loc oxidarea colectorilor, trecerea lor din compuși alchil tio în compuși alchil mono, ce se desprind de pe mineral și trec în faza apoasă, asigurînd o depresare puternică a mineralelor de cupru. Aceasta se constată numai atunci cînd la cald separăm fazele solidă de cea lichidă. În cazul cînd se produce răcirea turburelii, fără separarea fazelor se formează din nou stratul hidrofob inițial pe suprafața mineralelor.

La uzina Kosaka-Uchinotai, concentratul de plumb—cupru se separă după condiționarea cu abur la 71°C. La această temperatură, galena se depresează, iar mineralele de cupru (tetraedit și tenantit) se flotează ușor. Procesul de separare este condiționat și de regimul de reactivi la flotația colectivă plumb—cupru,  $\text{SO}_2$ , aeroflot 208 [118], fapt ce permite să nu se folosească oxidare suplimentară.

În vederea eliminării din procesul de separare plumb-cupru, a bicromatului de sodiu, s-a elaborat o tehnologie de separare în mediu slab acid care în regimul de reactivi cuprinde și dozarea clorurii de var ca oxidant [119]. Separarea are loc după tratare termică în prezența clorurii de var; la flotație pentru depresarea suplimentară a galenei și blendei se dozează amidon hidrolizat. S-a constatat că separarea nu este influențată de natura mineralelor de cupru.

Deoarece separarea are loc în pH slab acid pe lângă oxidarea de către clorura de var a colectorilor și suprafeței mineralelor se consideră că are loc și formarea stratului greu solubil de  $\text{PbSO}_4$  la suprafața galenei, pe cînd pe blendă și calcopirită sulfatii respectivi sînt îndepărtați datorită solubilității lor.

Clorura de var s-a folosit cu bune rezultate pentru depresarea piritei dintr-un minereu sărac de mercur, ce conține cinabru și mercur metalic [35].

**Cărbunele activ** este un cărbune cu structură poroasă și cu mare capacitate de adsorbție. Se obține prin activarea cărbunelui din diferite esențe de lemn, simburi de fructe, coji de nucă, turbă, cărbuni fosili. Activarea poate fi fizică (vapori de apă) ori chimică ( $\text{ZnCl}_2$ , acid fosforic). Activarea are loc în cuptoare speciale la  $t = 700-1000^\circ\text{C}$ .

Cărbunele activ conține apă 0,5—2,5%, cenușă 0,5—4% și restul carbon. Are densitatea aparentă 0,7—0,9 g/cm<sup>3</sup>, greutatea litrică 300—500 g/l, porozitatea medie 50—75%, suprafața specifică  $6-12 \cdot 10^8$  cm<sup>2</sup>/g. Are o mare afinitate pentru substanțe organice și este folosit la adsorbție din faza apoasă a colectorilor desorbiți de pe minerale în procesul de desorbție cu (ori) fără dozare de agenți chimici și care precede separarea unor concentrate colective de metale neferoase în special.

**Sărurile acizilor fosforici și polifosforici** se folosesc la flotația minereurilor de metale neferoase și rare dintre sărurile acizilor fosforici.

*Trinatriufosfat*,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , se obține prin reacția dintre acid fosforic, carbonat de sodiu și sodă caustică.

*Tripolifosfatul de sodiu*,  $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ , se obține la cald prin neutralizarea cu sodă a acidului fosforic, urmată de evaporare și dehidratare la 340—400°C.

Valorile reduse ale produşilor de solubilitate a fosfaţilor metalelor polivalente, precum şi capacitatea lor de a forma combinaţii complexe, dă posibilitatea ca folosind fosfaţii să se complexeze cationii polivalenţi, dezactivând astfel flotaţia multor minerale. Fosfaţii complexează astfel ioni de calciu, magneziu, reducând formarea oleaţilor acestora.

Un puternic depresant este *hexametafosfatul de sodiu*,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , ce se foloseşte drept depresant al mineralelor de fier şi alcalino-pămîntoase.

La prepararea minereului de cupru-molibden de la uzina Kadjaran, în consumuri de 20—40 g/t, hexametafosfatul de sodiu înlocuieşte silicatul de sodiu la depresarea mineralelor de gangă.

Nu se recomandă folosirea hexametafosfatului de sodiu în mediu de var, deoarece poate forma cu ionii de calciu combinaţii complexe.

La flotaţia cu săpunuri a distenului, hexametafosfatul de sodiu depresează oxizii de fier, iar la flotaţia cu colectori cationici depresează calcitul şi pirita. Este raţională folosirea hexametafosfatului de sodiu la flotaţia bauxitelor deoarece el preîntîmpină activitatea silicaţilor cu ioni de fier şi aluminiu.

*Pirofosfatul de sodiu*,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , este cunoscut ca un puternic stabilizator al suspensiilor, depresant pentru calcită, apatit. Puternic depresant pentru calcită şi apatit este de asemenea *monoamoniofosfatul*,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Pirofosfatul şi-a găsit folosire la flotaţia minereurilor cu sulf.

El, de asemenea, depresează baritul, viteritul, cromitul, bauxitele. Se foloseşte pentru flotaţia cu mercaptobenzotiazol a minereurilor plumboase oxidice.

Mecanismul de acţionare a modificatorilor polifosfaţi este mai puţin studiat. I nii autori consideră că depresarea este urmarea hidratării suprafeţei minerale de către fosfaţi, alţii că fosfaţii desorb colectorul de pe suprafaţa minerală.

Polifosfaţii influenţează compoziţia coloidal dispersă a fazei lichide şi determină posibilitatea de complexare a cationilor metalelor polivalente din turbureală, dezactivînd flotaţia unor minerale. Acţiunea polifosfaţilor asupra mineralelor de calciu (calcit, fluorină) constă în primul rînd în formarea de combinaţii complexe cu ionii de Ca şi alţi ioni polivalenţi, cantitatea cărora este mai mare la pH puternic alcalin. Depresarea probabil se datorează evacuării ionilor de calciu de la suprafaţa mineralelor şi probabil formării unor compuşi coloidal dispersi ce adsorb colectorul [120].

În situaţia folosirii fosfaţilor (pirofosfat şi hexametafosfat de sodiu) ca depresanţi ai calcitei şi fluorinei la separarea lor de scheelită se consideră că ionii fosfat acţionînd cu ionii de Ca la suprafaţa calcitului şi fluorinei, îi trec pe aceştia în turbureală sub formă de combinaţii complexe solubile, reducînd astfel numărul de centri activi cu încărcare pozitivă şi cîrind valoarea negativă a potenţialului zeta, reducînd astfel adsorbţia oleatului de sodiu.

Deoarece ionii de Ca de la suprafaţa scheelitei sînt mai stabili, flotabilitatea acestora practic nu se schimbă [121].

În ultimii ani există tendinţa de extindere a folosirii sărurilor acizilor fosforici şi polifosforici.

Este interesantă propunerea de folosire a trinatriufosfatului,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 12  $\text{H}_2\text{O}$ , ca depresant al mineralelor cuprifere în locul sulfurii de sodiu la separarea prin flotaţie a concentratelor de cupru-molibden, folosirea penta-sulfurii de fosfor împreună cu sodă caustică (reactiv Nokes) pentru depre-



sarea mineralelor cuprifere la flotația molibdenitei, precum și folosirea fosfaților împreună cu sulfura de sodiu pentru depresarea mineralelor cuprifere la separarea molibdenului.

Pe baza cercetării influenței fosfatului de sodiu asupra galenei, s-a propus folosirea acestuia pentru separarea galenei de sulfurile cu prifere.

Depresarea galenei (fig. 7.34) la  $pH = 10$  este determinată de acțiunea hidrofili-zantă a ionilor  $PO_4^{2-}$ , ce for-

mează fosfat de plumb greu solubil,  $Pb_3(PO_4)_2$ , precum și acțiunii ionilor hidroxil rezultați la hidroliza fosfatului de sodiu. Calcopirita, bornitul și calcozina adsorb în mică măsură ionii fosfat, fapt pentru care aceste minerale nu sînt depresate. Blenda activată cu ioni de cupru nu este depresată de către fosfatul de sodiu, pe cînd blenda slab activată se depresează de către ionii hidroxil, rezultați la hidroliza fosfatului de sodiu. Separarea cu succes a galenei de blendă este posibilă doar după activarea blendei cu ioni de cupru, iar pentru a preveni activarea galenei este necesar să se dozeze sulfatul de cupru în mai multe trepte, înainte și după dozarea fosfatului de sodiu.

**Sărurile de Fe, Al ș.a.** Sărurile metalelor au mare influență asupra flotației, activînd sau depresînd flotația multor minerale. Cationii  $K^+$  și  $Na^+$  sînt indiferenți la flotația cu xantați a sulfurilor și la flotația cu acizi carboxilici a majorității mineralelor nesulfurice. Ei au însă acțiune specifică la separarea feldspaților, cînd pentru separarea feldspaților potasici de cei sodici se dozează regulatori cum ar fi:  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ .

În mediu acid (HF) și colector amine, dozarea acestor săruri va depresa feldspatul ce conține ion similar — excesul de  $K^+$  depresează microclitul, de  $Na^+$  albitul de  $Ca^{2+}$  anortitul [122].

La flotația cu xantați a minereurilor sulfurice cationii  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Ba$  sînt indiferenți, însă la flotația cu acizii carboxilici a minereurilor nesulfurice aceștia leagă colectorul sub formă de săruri insolubile, deranjează selectivitatea, cresc duritatea apei și cresc consumul de colector. Aceasta se explică prin adsorbția neselectivă a acestor cationi. la suprafața mineralelor, respectiv fixarea neselectivă a ionilor acizilor grași pe aceste minerale. În cazul berilului și cuarțului, sărurile de calciu și bariu se adsorb pe minerale instabil în stratul Stern. La dozarea colectorului anionic, ionii oleat sînt atrași de cationii din stratul Stern și se formează astfel ionul  $CaOl^+$ , ceea ce conduce la flotația mineralului.

Depresarea flotației la consumuri mai mari de săruri ale metalelor polivalente se explică prin reducerea  $pH$ -ului în prezența sărurilor, ceea ce înrăutățește spumarea și acțiunea colectorului carboxilic datorită trecerii acestuia din forma ionică în formă moleculară.

Prezența în turbureală a sărurilor metalelor polivalente deranjează selectivitatea separării. Sărurile nefixate pe minerale sau cele ce apar ca

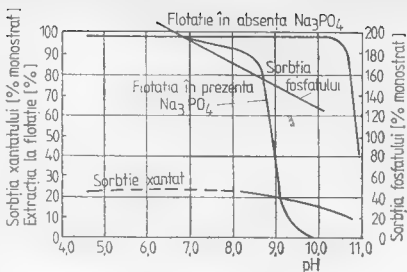


Fig. 7.34. Flotația galenei, sorbția fosfatului și xantatului la diferite valori  $pH$  (consum fosfat de sodiu 500 g/t, consum xantat butilic 12,5 g/t).

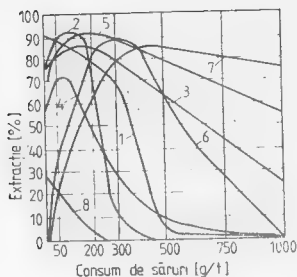


Fig. 7.35. Influența sărurilor metalelor polivalente asupra flotației mineralelor cu oleat de sodiu.

1 — casiterit-clorură ferică (consum oleat de sodiu 200 g/t); 2 — casiterit-clorură stanoasă; 3 — casiterit-sulfat de cupru; 4 — zircon-clorură ferică; 5 — zircon-clorură de plumb; 6 — cuarț-clorură ferică; 7 — feldspat-clorură ferică; 8 — casiterit-clorură ferică (consum oleat de sodiu 50 g/t).

a) la valori mici ale  $pH$ -ului și sorbtie ionică a aminei, acțiunea depresantă a ionilor  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  se explică prin concurență (în sorbtie) dintre cationii trivalenți de fier, aluminiu și cationii aminei;

b) la valori mari ale  $pH$ -ului și sorbtie moleculară a aminei, sărurile formează pe suprafața mineralelor compuși hidrofili, combină colecteurul în combinații complexe.

La flotația cu colectori anionici, ionii de fier activează mineralele de gangă (cuarț, feldspati). Cuarțul activat de ioni de fier poate fi depresat cu sulfură de sodiu în mediu alcalin, când pe suprafața cuarțului se formează o peliculă de sulfură de fier insolubilă ce împiedică fixarea colecteurului. În situația ionilor de Ca și Mg nu se poate forma o peliculă de sulfură, deoarece aceasta este solubilă, ceea ce permite ca pe mineral să se formeze oleați și mineralul să floteze.

**Sulfatul feros**,  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ , se obține prin cristalizarea din soluții de la decopare. Produsul industrial conține 47—50% sulfat feros.

Sulfatul feros împreună cu hidroxidul de zinc, amidon, acid sulfuros, depresează galea, iar la consumuri ridicate și  $pH$  în domeniul slab acid depresează sulfurile de plumb, cupru, zinc.

M. Rev și P. Raffinet, studiind flotabilitatea naturală a mineralelor pure și a amestecurilor de plumb-zinc, au constatat că blenda măcinată în moară de faianță posedă o bună flotabilitate, pe când la măcinare în moară de fer se degradează flotabilitatea blendei cit și a galeei.

La flotația mineralelor rare, foarte rar se dozează săruri ale metalelor polivalente.

La flotația cu colectori cationici, acțiunea este de a le înălțura deoarece sărurile nivelează în jurul valorii  $pH$  de agregare, formând selectivitate. Pentru aceasta se înalță  $pH$ -ul cu hidroxid de sodiu, se dozează modificatori ce previn fixarea lor pe

urmăre a solubilizării unor minerale vor reacționa cu colecteurul anionic, formând diferite săpunuri metalice ce nu posedă acțiune colectoare (fig. 7.35).

Prevenirea acțiunii sărurilor este posibilă fie prin înălțurarea lor, fie introducând modificatori ce împiedică fixarea lor pe minerale. Cationii monovalenți Na, K și bivalenți Ca, Mg, Fe, Cu nu influențează flotația cuarțului cu colectori cationici (laurilamin), pe când cationii trivalenți Al, Fe au o puternică acțiune depresantă. Cationul Fe și hidroxizii săi depresează puternic flotația cu colectori cationici, reducând sorbtia aminei pe suprafață. Acțiunea depresantă a  $Fe^{3+}$  în mediu acid se explică prin sorbtia  $Fe^{3+}$  ce conduce la creșterea valorii pozitive a potențialului și la reducerea fixării colecteurului cationic.

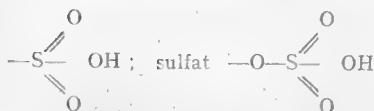
Acțiunea diferită a sărurilor metalelor polivalente la flotația cu amine este determinată de caracterul sorbtiei colecteurului:

minerale. Introducerea sodei în tulburcăla și a altor reactivi regulatori, neutralizează sărurile. Spălarea minereurilor înainte de flotație favorizează separarea selectivă a mineralelor.

b. **Depresanți organici macromoleculari.** Împiedică flotația datorită prezenței unui număr mare de grupe polare ce determină hidrofilitatea acestora. Funcție de tipul grupei polare se împart în:

a) neionogeni; moleculele acestora conțin grupe polare hidroxile --OH; cetonice  $\text{C}=\text{O}$ ; alchidice  $\text{C}=\text{O}$   $\text{H}$ . La aceste grupe, hidrogenul nu disociază sub formă de ion în soluții apoase și nu se pot înlocui;

b) ionogeni anionici; conțin grupele carboxilice  $\text{C}=\text{O}$   $\text{OH}$ ; sulfonică



a căror ionizare decurge în mediu alcalin;

c) ionigeni cationici; conțin grupe aminer  $\text{NH}_2$  capabile să formeze săruri



d) ionogeni amfoteri; moleculele acestor depresanți conțin grupe polare anionice și cationice. La disociere parte din moleculă obține sarcină negativă, parte obține sarcină pozitivă.

În mediu alcalin, în măsura mai mare, se va comporta ca depresant anionic, în mediu acid, ca depresant cationic. Acțiunea depresantă a polimerilor se explică prin prezența grupelor polare ca: --OH; --CO; --COOH;  $\text{SO}_3\text{H}$ ;  $\text{NH}_2$  ș.a. Polimerii sînt deosebit de hidrofilii deoarece sînt lipiți de grupe hidrofobe, iar grupele polare rețin numeroase molecule de apă (2-4 molecule de apă pentru o grupă polară).

Acțiunea substanțelor organice ca depresanți se manifestă evident prin grupele polare, iar intensitatea acțiunii depresantului cu suprafața mineralului este cel puțin la nivelul acțiunii colectorului [123].

Dimensiunile moleculelor hidrofile ale polimerilor depășesc dimensiunile radicalilor hidrocarburici ai colectorilor, de aceea acțiunea polimerului hidrofil acoperă acțiunea colectorului.

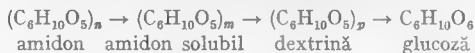
Independent de diversele posibilități de acționare, fixarea polimerului pe mineral în toate cazurile va duce la hidrofilizarea acestuia.

Polimerii solubili pot forma combinații stabile cu ioni din tulburăci. În acest caz se observă o acțiune activantă a polimerilor, deoarece previne acțiunea colectorilor cu acești ioni.

Dintre depresanți organici prezentăm pe cei care se folosesc mai frecvent.

Amilamel,  $\text{H(C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_n\text{--OH}$ , este un depresant macromolecular a cărei acțiune se explică datorită numărului mare al grupelor hidroxil polare care acoperă și obține din cartofi, porumb, orez etc. Hidroliza

amidonului constă în ruperea ciclurilor de glucoză și în fixarea la locul de rupere la legăturile nesaturate a ionilor  $H^+$  și  $OH^-$  și formarea grupelor finale OH, adică fixarea unei molecule de apă în locul unde s-a produs ruperea. La hidroliza amidonului, inițial se obține amidonul solubil și apoi dextrina, produsul final fiind glucoza. Schema hidrolizei este:



Amidonul solubil folosit în flotație este mai solubil decât cel obișnuit, dar mai puțin solubil decât dextrina. Amidonul solubil se pregătește astfel: se amestecă amidon cu hidroxid de sodiu în raport 4 : 1, se adaugă apă pentru formarea unei paste, apoi pasta se diluează cu apă de 20 ori, se încălzește pînă la fierbere, se răcește.

Amidonul se folosește la separarea concentratelor colective de cupru-molibden, ca depresant al molibdenitei; pentru depresarea oxizilor de fier în flotația inversă a minereurilor feroase; pentru depresarea grafitului la flotația mineralelor sulfure; pentru depresarea oxizilor de fier și talcul la flotația cerargiritului cu xantogenat. Consumul de amidon de obicei este de 100 g/t.

Prin cercetări s-a stabilit că polimerii neionogeni de tipul amidonului se fixează pe mineral cu legături de hidrogen care se formează între grupele de hidroxil din amidon și grupe de hidroxil sau atomi de oxigen, sulf, fluor din mineral. La fixare participă un mare număr de grupe polare ale fiecărei molecule a polimerului, de aceea se realizează o legătură stabilă a depresantului cu mineralul, cu toate că energia unei legături de hidrogen este redusă (cca 6 kcal/mol), deci de 2—3 ori mai mică decât energia legăturilor formate prin chemosorbție.

Astfel, într-o moleculă de amidon sînt 1 800 grupe de hidroxil și acceptînd ipoteza că din motive sterice participă doar 10% din aceste grupe la legături cu mineralul, atunci energia legăturilor însumată,  $180 \times 6 = 1\,080$  kcal/mol, este mai mare cu o ordine de mărime decât energia legăturilor de chemosorbție a xantaților sau acizilor grași.

Studiind efectul de depresie a amidonului în procesul de separare plumb cupru, s-a constatat că amidonul împiedică pe galenă adsorbția xantogenatului în proporție de 60%, pe cînd la calcopirită influența este de 3 ori mai mică [96].

**Dextrina** se obține prin descompunerea amidonului la 180—200°C. Se folosește în flotația aurului pentru depresarea rocilor cîrbunoase și a silicaților (talc, sericit).

Depresează selectiv barita la separarea de fluorină cu acid oleic; depresează oxizii de fier, spodumenul în flotația cuarțului, a miciei, a feldspatului cu colectori cationici. Consumul este de 250 g/t.

**Taninul și substanțele tanante.** Taninul se obține din diferite plante și are compoziție diferită. Se folosește pentru depresarea mineralelor de fier, a gipsului, calcitei, dolomitei.

Extrasul tanant guebraho se folosește ca depresant al bendei, al rocilor cîrbunoase în flotația galenei cu colectori sulfhidrici și de asemenea ca depresant al calcitei al flotația șeelitei, baritinei, fluorinei cu acizi grași.

**Polimeri neionogeni sintetici.** La înlocuirea parțială a grupelor OH în molecula celulozei cu grupe  $-OCH_3$ ,  $-OCH_2CH_2OH$  ș.a. se obțin eteri ai celulozei solubili în apă sau în soluții apoase alcaline. Din această grupă

face parte oxiacercilceluloza ce este depresant puternic al galenei, blendei, calcopiritei, bornitului și piritei, metilceluloza și alcoolul polivinilic ce sînt depresanți mai slabi.

**Polimeri anionici** conțin grupele anionice polare  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Prezența acestor grupe în număr mare dau reactivului o încărcătură electrică negativă mare, iar sorbția lor conduce la creșterea potențialului electronegativ al mineralelor. Polimerii solubili carboximetilceluloza și ligninsulfonatul de sodiu în apă, sînt combinații foarte hidrofile datorită prezenței grupelor polare  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , capabile să rețină moleculele de apă.

Carboximetilceluloza se obține prin acțiunea acidului monocloracetic cu celuloza alcalină.

Carboximetilceluloza se livrează sub denumirea de Tiloză (în SUA) și se folosește ca înlocuitor al amidonului, cazeinei etc.

Acțiunea depresantă a carboximetilcelulozei este funcție de gradul de polimerizare  $n$ .

Cele mai bune rezultate la flotația  $\text{Cu}-\text{Ni}$  se obțin la un grad de polimerizare 450—500.

La consumuri de 300—400 g/t carboximetilceluloza depresează silicații și practic nu influențează flotația sulfurilor. În comparație cu sticla solubilă și amidonul, carboximetilceluloza este un reactiv mai selectiv. Se folosește pentru depresarea silicaților flotabili: talc, clorit, sericit ș.a.

Ligninsulfonatul și carboximetilceluloza au fost folosite pentru hidrofilizarea concentratelor de barită, utilizate la îngreunarea noroaielei de foraj. Cercetările au arătat că prin folosirea polimerilor solubili carboximetilceluloza și ligninsulfonatul de sodiu, parțial sau total se înlătură hidrofobitatea particulelor de baritină flotată.

Rezultate satisfăcătoare s-au obținut cu ligninsulfonat de sodiu după deșlămarea prealabilă a concentratului de flotație la 15 microni [35].

Sulfonatul de celuloză este un polimer ce se obține prin sulfurarea celulozei în mediu de anhidridă sulfurică lichidă, urmată de spălarea cu alcool izopropilic a excesului de acid sulfuric și de neutralizarea produsului.

Este stabil față de alcalii și instabil în mediu acid. De aceea se folosește numai în mediu alcalin. Analog carboximetilcelulozei depresează flotația talcului, a silicaților flotabili, argile și nu este depresant pentru sulfuri.

**Polimeri cationici** sînt foarte puțin studiați ca reactivi modificatori. Ei se folosesc ca floculanți.

## 7.4. Acțiunea reactivilor modificatori ai pH-ului mediului de flotație

**Alcaliile și acizii.** Dintre alcalii se folosesc *varul*, *hidroxidul de sodiu* ( $\text{NaOH}$ ), *soda* ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sau bicarbonatul ( $\text{NaHCO}_3$ ), iar dintre acizi se folosesc în special *acidul sulfuric* ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) și *acidul fluorhidric* ( $\text{HF}$ ).

Deoarece constanta ionică a apei la o temperatură dată este o mărime constantă,

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \text{const}_w = 1,1 \cdot 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

prin adăugarea alcaliilor sau acizilor se modifică concentrația ionilor  $\text{OH}^-$  și  $\text{H}^+$ , exprimată prin modificarea pH-ului.

Acțiunea acizilor și alcaliilor asupra flotației este determinată de influența ionilor  $H^+$  și  $OH^+$  asupra stării substanțelor dizolvate în faza lichidă a tulburelii, precum și a interfețelor.

În mediu acid apare influența suplimentară a diferiților ioni, iar în cel alcalin acțiunea compuşilor coloidal dispersi.

Fixarea ionilor de hidrogen sau hidroxil pe suprafața mineralelor schimbă starea electrică a suprafeței, influențând astfel asupra fixării colectorului în stratul difuz ori direct pe suprafața mineralului. În special sînt sensibile la schimbarea  $pH$ -ului acele minerale pentru care ionii  $H^+$  și  $OH^-$  sînt determinatori de potențial (cuarț, silicați, hidroxizi).

Prin modificarea  $pH$ -ului tulburelii se poate regla o serie de parametri.

*Concentrația cationilor de metale grele.* Metalele grele formează cu ionul  $OH^-$ , cît și cu unii acizi anorganici și organici, precipitate greu solubile:



Legarea ionilor metalelor sub formă de precipitate îmbunătățește condițiile de acționare a colectorilor.

*Concentrația forme ionice și moleculare a colectorului.* Dacă molecula de colector, este  $HA$ , iar ionii sînt  $H^+$  și  $A^-$ , atunci:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K \text{ const.}$$

Modificînd  $pH$ -ul sau concentrația  $[H^+]$  la o concentrație generală dată a colectorului se reglează și  $[A^-]$  și  $[HA]$  și prin aceasta — capacitatea de colectare.

Acest lucru se referă atît la xantogenați, aerofloați, acizi grași, cît și la colectori cationici — amine.

*Concentrația forme moleculare și ionice a depresantului.* Rolul unor depresanți ca cianura, sulfura de sodiu etc în flotația selectivă este foarte important. Cianura hidrolizează cu formarea acidului cianhidric.

Efectul depresant al cianurii este legat de acțiunea ionului  $CN^-$ . Concentrația  $CN^-$  la o concentrație dată a cianurii depinde de concentrația ionilor  $H^+$ .

Concentrația ionilor  $CN^-$  este cu atît mai mare cu cît este mai mare  $pH$ -ul. Deci, pentru a realiza depresarea, cantitatea de cianură necesară este cu atît mai mică cu cît este mai mare valoarea  $pH$ -ului. Alcaliile și cianura pe lîngă depresarea în comun prin acțiunea ionilor  $OH^-$  și  $CN^-$  se caracterizează și prin faptul că alcaliile intensifică acțiunea cianurii și micșorează consumul ei.

*Acțiunea tampon a unor modificatori.* Ca regulator a concentrației ionului depresant, pe lîngă alcalii și acizi, se folosesc și substanțe caracterizate prin efectul tampon. Astfel, la valorile mici ale  $pH$  ului,  $HCN$  este o rezervă pentru completarea concentrației de ioni  $CN^-$ ; la scăderea concentrației ionului  $CN^-$  o nouă porție de  $HCN$  se disociază în ioni  $CN^-$  și  $H^+$ .

În mod similar, forma insolubilă a acidului gras este un tampon pentru forma ionică și moleculară în soluție.

La dozarea sulfatului de zinc împreună cu alcaliile sau cu cianura, se formează hidroxizii de zinc sau zîncății (la valori mari ale  $pH$  ului) sau cianura de zinc.

Hidroxidul de zinc este un tampon și o rezervă de ioni  $OH^-$ .

Cianura de zinc este o sursă de ioni CN care menține concentrația constantă a acestor ioni.

În cazul unui exces de cianură,  $Zn(CN)_2$  consumă excesul de ioni  $CN^-$  formînd un complex cianic de zinc, concentrația ionilor  $CN^-$  fiind determinată de constanta de disociere a complexului  $Zn(CN)_4^{2-}$ .

Efectul tampon al cianurilor de zinc încetează dacă cantitatea de cianură este mai mare decît cea necesară pentru formarea complexului și acțiunea cianurii va fi determinată de concentrația ionului liber. Efectul de bază al compuşilor cianici ai zincului este efectul tampon în menținerea concentrației constante de ioni  $CN^-$ , suficientă pentru depresarea unui mineral și insuficientă pentru depresarea unui alt mineral. Depresarea poate fi determinată și de sorbtia moleculelor  $Zn(CN)_2$ . Se pot folosi și alți compuși cu rol tampon în menținerea concentrației unui anumit ion, necesară pentru flotația selectivă. Chiar minereurile pot avea proprietăți tampon. Bunăoară, carbonații de metale alcalino-pămîntoase sînt regulatori ai pH-ului, ai concentrației sărurilor de metale grele etc.

## 7.5. Alți reactivi modificatori

Aceștia sînt reactivi care nu se încadrează în grupele menționate și al căror rol crește continuu. Dintre ei trebuie menționați complexonii, umectanții și modificatorii spumelor.

Drept reactivi se mai folosesc schimbători de ioni și solvenți selectivi (organici și anorganici).

Un domeniu nou al folosirii reactivilor în flotație este dedurizarea apei pe seama precipitării ionilor din soluție, ori pe seama complexării cu acești ioni.

Unele substanțe superficiale active (aerosoli) se folosesc la leșierea minereurilor (pentru reducerea consumului acizilor) la uzinele cu procedee gravitaționale (pentru reducerea acoperirii cu șlamuri a particulelor grobe).

În categoria antidepunătorilor se încadrează **reactivul S-3223**, polimer al acidului acrilic, solubil în apă și în solvenți organici. Acest reactiv previne depunerea sărurilor de Mg și Ca în conducte, rezervoare și se livrează ca soluție 25%. El dispersează suspensiile de argilă și de asemenea servește ca depresant al calcitei și oxizilor de fier. Cînd se folosește ca depresant se dozează în consumuri 0,5—5 kg/t, iar cînd se dozează pentru prevenirea depunerii sărurilor — la consum de 1—25 g/t.

Acest reactiv este mai eficient decît polifosfații, previne precipitarea  $CaSO_4$  din soluții, pe cînd polifosfații în acest caz sînt mai puțin eficace.

Substanțele tensioactive de tipul aerosolilor se folosesc la flotația minereurilor oxidate și a substanțelor nemetalifere. Ele sînt utile de asemenea la filtrare, deoarece cresc viteza de filtrare, reduc umiditatea, ușurează recoltarea turtelor. Sînt umectanți puternici.

Funcție de modul de livrare poartă denumirea de **aerosoli OT, MA, OS, TR, C—61 ș.a.**

Reactivii **aerosol 18**, aerosol C—16 și aerosol OT se folosesc mai mult.

**Aerosol OT** (substanță solidă) și **aerosol GPG** (lichid) substanțe anionice furnizate de firma Caynamid, reprezintă di-2-etilhexilsulfosuccinat de sodiu. La temperatura camerei și concentrație 1,5% sînt soluții apoase, curate. Sînt eficiente în mediu slab acid, în mediu bazic stabilitatea lor se

reduc. Au însușiri umectante, spumante, solubilizante și de emulgatori, dar redusă putere detergentă. Se folosesc la filtrarea concentratelor de minerale sulfurice de fier și cărbune, la consumuri de 25—150 g/t.

Aerosoli OT, GPG și parțial Aerosol 18 se dozează ca colectori ajutători, însă însușirea principală a lor este că dau posibilitatea obținerii unor spume ușoare, cu viscozitate redusă, respectiv dau posibilitatea eliminării antrenării în spumă a mineralelor sterile.

La cianurarea aurului, folosind aerosoli, s-a amplificat viteza de acrare a soluțiilor. Aerosol 18 se mai folosește drept colector la flotația baritei și ca regulator al spumării și al pH-ului la flotația minerului de wolfram. Un alt domeniu de folosire a aerosolilor este la intensificarea filtrării pe seama reducerii tensiunii superficiale. La filtrarea concentrațiilor minerale sulfurice consumuri reduse până la 35 g/t aerosoli OT (di-2-etilhexilsulfosuccinat) reduc umiditatea concentrațiilor. La flotarea scheelitei, aerosol OT se folosește ca regulator al spumei permițând obținerea unei spume fragile ce nu reține mineralele de gangă. Se mai folosesc aerosolii OT la leșierea acidă a minereurilor uranifere cu scopul reducerii consumului de acid. La filtrare dozarea a 12—35 g/t aerosoli OT previne îmbibarea pinzei și îmbunătățește transportul turtei. Aerosolul 18 (sarea de sodiu a esterului octadecilic a acidului succinic) favorizează solubilizarea acizilor grași și a săpunurilor în mediu acid. Se folosește la flotarea scheelitei, facilitând obținerea unei spume fragile.

*Aerosolul MA* (dihexilsulfosuccinat de sodiu) se folosește și drept colector pentru fluorină.

În calitate de modificatori ai comportării fracțiilor fine în procesul de flotație un rol tot mai important se acordă polimerilor sintetici care favorizează agregarea selectivă a șlamurilor prin floculare, urmare căreia șlamurile se aduc la mărime corespunzătoare pentru flotație. Flotația fracțiilor fine este de asemenea favorizată de combinația colector—floculanți polimerici [23]. Pe lângă floculanți în prezent se încearcă folosirea polivinilxantatului și a altor reactivi pentru flocularea selectivă și separarea de cuarț a mineralelor de Pb, Cu, Zn, Ti cu dimensiuni micronice.



## BIBLIOGRAFIE

1. DOBRESCU, L., *Preparabilitatea substanțelor minerale utile*. Editura Academiei R.S.R. București, 1978.
2. GLEMBOTCHII, V.A., KLASSEN, V.I., *Flotația*. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1973.
3. GAUDIN, A.M., *Flotation*. McGraw Hill Book Company Inc., New York, Toronto, London, 1957.
4. KARMAZIN, V.I. SERGO, E.F., JENDRINSCHI, A.P., *Procesi i mașini dla obogașcenia poleznih iscopaemih*. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1974.
5. REBINDER, P.A., *Izbrannie trudi. Poverhnostnii iavlenia v dispersnih sistemah. Kolloidnaia himia*. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1978.
6. MITROFANOV, S.I., *Selectivnaia flotatia*. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1967.
7. PANDELESCU, C., *Unele aspecte ale studiului fundamental al flotației minereurilor și aplicațiile practice*. Mine, Petrol și Gaze, No 8, 1974.
8. EIGELES, M.A., *Osnovi flotatii nesulfidnih mineralov*. Izdatelstvo, Nedra, Moskva, 1964.
9. REVHIVTEV, V.I., OLOFINSCHI, N.F. *Use of structural Defects in the Lattice of Minerals with identical Properties in their Separation by Benefication Methods*, XI-th I.M.P.C. Cagliari, 1975.
10. SAFEEV, R.S., *Vzaimosviasi poluprovodnikovih svoistv mineralov s deistviem flotacionnih reagentov*. Sbornik Flotacionnye svoistva poluprovodnikovih mineralov. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1966.
11. SAFEEV, R.S., STURUA, R.I., CIANTURIA, V.A., SALNICOV, M.A., *Vzaimosviasi concentrării nositei electricscogo zariadia s flotacionnimi svoistvami sulfidnih mineralov*. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia No 6, 1970.
12. MADELEY, W.D., BOORMAN, R.S., *Effect of Silver, Antimony and Bismuth in Solid Solution on the Flotation of Galena*. CIM Bulletin, Vol. 71—No 800, December, 1978.
13. ABRAMOV, A.A., LOPATIN, A.G., SAVITKII, K.V., *Vlianie genezisa mineralov na optimalnye uslovie ih flotatii*. Sbornic Vešestvenii, sostav i obogatimosti mineralnogo siria. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1978.
14. MAURICEREY, *Memoirs of milling and process metallurgy: 2-flotation of sulphide ores.*, Trans. Inst. Mining and Met., 1980. După Obogașcenie poleznih iscopaemih 1980, No. 8 poz. 8 D 95.
15. KONEV, V.A., IGOSHIN, A.S., CECILE, I.L., MAILLOT, M., ș.a. *Influence reciproque des minerais sulfures en flotation*. Cas des Systemes chalcopirite / pirite et chalcopirite / blende. 15 Congr. Intern. Mineralurgie. Cannes 2—9 juin, 1985, T2 St. Etienne, 1985.
16. LASKORIN, B.N., OKOLOVICI, A.M., *Veșestvennii sostav i svoistva rudnih complexov. — osnova vibora raționalnoi tehnologii i metodov ee optimizatii*. Sbornic Veșestvennii sostav i obogatimosti mineralnogo siria. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 197-

17. EMELIANOV, S., *Flotatia uglia*. Ugletehizdat, Moskva, 1956.
18. KLASSEN, V.I., MOROUSOV, V.A., *Vvedenie v teoriu flotatii*. Izdatelstvo Gornoe Delo, Moskva, 1959.
19. STURUA, R.I., *K voprosu elementarnogo acta prilipania puzlrca vozduha k tvrdoj poverhnosti*. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia No 2, 1982.
20. JONES, I.R., CLARK, I.N., *The Principles of Froth Flotation of Minerals*. Mine and quarry, yanuary, 1975.
21. SCHULZE, H.I., *Calcularea granulației maxim flotabile în condiții turbulente de flux*. Neue Bergbautechnik No 7, 1980.
22. DIETER UHLIGH. *Flotationsverhalten feiner Kornunge . und Moglichkeiten seiner Beeinflussung*. Neue Bergbautechnik No 1, 1984.
23. SAFFEY, R.S., TAVDISVILI, M.V., *O selectivnoii flotații tonchih slamov*. Izv. VUZ Tvetnaia Metallurgia No 5, 1980.
24. MEYER, W.C., SACUBOWSKI, I.I., *Carrier particle for the froth flotation of fine ores*. Patent SUA 4523991/1982. După R.J. OPI No 1/1986 poz. 1 D 105 P.
25. LARIN, W.K., SCHREITER, M., NEUDERT, A., *Die flotation feinkornhaltiger Triiben. Teil 1: Theoretische Grundlagen zur Wirkung des Feinstkornes bei der Flot tion*. Neue Bergbautechnik No 3, 1984.
26. MESCIERACOV, N.F., *Flotationnii mașini*. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1972.
27. MATVEENCO, N.V., *Ghidrodinamica flotationnoi mașini. — vajni factor tehnologii-cescoi oțenchi mașini*. Tvetnle metali No 2, 1970.
28. \* \* \* *Spravocinik po obogașceniu rud*. Tom vtoroi ciasi pervaia. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1974.
29. HUBER-PANU, I., GANITCHI, S., *Stadiul actual al cunoștințelor privind cinetica procesului de flotație*. MMGP-ODPT, București, 1971.
30. HUBER-PANU, I., *Über den Einfluss der Temperatur auf die Flotation*. Ed. E. Mauckisch Freiberg, 1930.
31. BELOGLAZOV, K.F., *Legitățile procesului de flotație*. Metallurgizdat, Moskva, 1947. Traducere I.D.T., București, 1952.
32. TAGGART, A.F., *Handbook of Mineral Dressing*. New York, 1965.
33. POLKIN, S.I., ADAMOV, E.V., *Obogasenie rud țvenih metallov*. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1975.
34. SAMIGHIN, V.D., SIFRINA, E.D., *Soversenstvovanie flotații ciastit granicinoii crupnosti*. Itoghi Nauki i tehnichi, obogasenie poleznih iscopaemih, 1968, VINITI, Moskova, 1969.
35. ILIE, P., *Reactivi de flotație*. Editura Tehnică, București, 1982.
36. SUTHERLAND, K.L., WARK, I.W., *Principles of flotation*. Traducere, Metallurgizdat, Moskva, 1958.
37. POLKIN, S.I., *Flotația rud redchih metallov i olova*. Gosgortehizdat, Moskva, 1960.
38. \* \* \* *Manualul inginerului de mine*, vol. VI. Editura Tehnică, București, 1956.
39. LEKKI, J., LASKOWSKI J., *A new concept of frothing in flotation systems and general classification of flotation frothers*. 11.th Internationals Mineral Processing Congress, Cagliari, 1975.
40. DUDENKOV, S.V., SUBOV, V. Ia, ș.a., *Osnovi teorii i praktiki primenenia flotaționnih reagentov*. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1969.
41. CROZIER RONALD., *Frother function in sulphide, flotation*. Mining Magazine, 1980, No 1.

42. \* \* \* Mining Chemicals Handbook. American Cyanamid Company, 1985.
43. \* \* \* Flotation fundamentals and chemicals. The Dow Chemical Company, 1978, 1968.
44. SCERBACOV, V.A., GURVICI, S.M., KUZKIN, A.S., *Novie flotacionne reagenti penobrazovateli. Tvetnie metalli*, 1985, No 6.
45. \* \* \* Cercetări pentru sinteza și folosirea spumanților neionici din alcoolii indigeni precum și a altor colectori și a rășinilor sintetice. ICEMIN, 1970.
46. ILIE, P., BIRLEA, M., EMBER, F., ș.a. Cercetări efectuate în vederea folosirii de noi reactivi de flotație. *Revista Minelor*, 1980, No 9.
47. SCHUBERT, H., Die rolle der struktur von Flotationsreagenzien für deren technologische Wirksamkeit. *Aufbereitung Technik*, 1978, 19, No 3.
48. GLEMBOTKII, A.V., FROLOV, G. In., O mehanismah zacreplenia sobiratelei na poverhnosti mineralov v proțesse flotatii. *Tvetnie metallii*, 1978, No 8.
49. KAKOWSKII, I.A., O mehanisme vzaimodeistvia sobiratelei s mineralami. *Izvestia VUZ Tvetnaia metallurgia*, 1985, No 3.
50. POLKIN S. I. Obogașcenie rud i rossipei redchih metallov. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1967.
51. MELIK-GAIKAZIAN, V.I., Necotorie aspecti mehanisma deistvia socetanii razlicnih reagentov pri pennoi flotatii. *Izvestia VUZ Tvetnaia Metallurgia*, 1979, No 3.
52. SAFEEV, R.S., O vlianii poverhnostnih svoistv sulfidnih mineralov na vzaimodeistvie s flotacionnimi reagentami. Avtoreferat dizertații, Moskva, 1964.
53. MIELCZARSKI, J., NOWK, P., STROJEX, J.W., POMIANOWSKI, A., Infrared internal reflection spectrophotometric investigations of the products of potassium ethyl xanthate sorption on sulphide minerals. 13-th International Minerals Proceedings Congress, Warszawa, 1979.
54. LEONOV, S.B., KOMOGORȚEV, B.V., Issledovanie form zacreplenia xantogenata i dixantogena na poverhnosti sulfidnih mineralov v zavisimosti ot pH sredii. *Izv. VUZ Tvetnaia Metallurgia*, 1970, No 2.
55. PANU, H.I., ILIE, P., POP, I., ș.a. Cercetări radiometrice privind adsorbția xantaților pe sulfuri minerale în prezența unor reactivi modificatori. *Academia RSR, Studii și cercetări de metalurgie*, 1969, No 2.
56. PRASAD, M.S., RAO, S.R., Studien on mixed collectors with special reference to xanta-tetildixantogen system. X-th International Minerals Proceedings Congress, Praga, 1970.
57. RICHARDSON, P.E., WALKER, G.W., The flotation of chalcocite, bornite, chalcopirite and pirite in ou electrochemical flotation cell. 15 Congress International Minerals, Cannes, 1985, T.2, Etienne, 1985.
58. GLEMBOTCHII, V.A., O ghidrofobizatsionnom efekte, vizlvaemom anionim sobiratelem pri flotatii. Issledovanie diestvia flotacionnih reagentov. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1968.
59. LEONOV, S.B., BELKOVA, O.N., Kineticescaia ustoičivostii vodnih rastvorov butilovo xantogenata kalia. *Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia* 1978, No 1.
60. RIABOI, V.I., KRIVELEVA, I.A., VAINSENKER, I.A., BIKOV, R.A., K mehanizmu deistvia proizvodnih csantoghenovoi chislotti pri flotatii sulfidov. *Izv. VUZ Tvetnaia Metallurgia*, 1978, No 5.
61. SCERBACOV, V.A., Sravnitelnaia harakteristika reagentnih rejimov na otecestvennih i zarubezhnih obogațitelnih fabricah. *Tvetnie metallii* 1980, No 4.
62. ILIE, P., SINKO, I., ALMASI, L., HANTZ, A., Procedeu de preparare a sărurilor de amoniu ale 0,0-dialchilesterilor acidului ditiofosforic. Brevet RSR 58577/19711.

63. ILIE, P., SINKO, I., ALMASI, L., NANTZ, L., PASCUCZ, L., MUREȘAN, V., *Procedeu de preparare a sării de amoniu a esterului 0,0-diciclohexilic al acidului ditionosforic*. Brevet RSR 59400/1972.
64. SCERBACOV, V.A., *Spirtovie aerofloti-effectivnie sobirатели pri flotații rud țvetnih metallov*. Tvetnie metalli 1983, No 11.
65. KAKOVSKII, I.A., SCELCALOVA R.N., ș.a. *O razlicinomu deistvii xantogenatov i aeroflotov na flotirnostimi pirita*. Tvetnie metalli 1985, No 8.
66. PARLMAN ROBERT, M., BRESSON CLARENCE, R., *Philips petroleum Co. Patent SUA No 4462898*. După R.J. Obogașcenie poleznych iscopaemih, 1985, No 5, poz. 5D96P.
67. SCERBACOV, V.A., ACHIMOVA, N.P., NEDOSECHINA, T.V., *Primenenie tionocarbamatov — odin iz putei povisenis effektivnosti flotații*. Tvetnie metalli, 1985, No 4.
68. NEDOSECHINA, T.V., GLEMBOTCHII, A.V., ș.a. *O mehanisme deistvia socetania tionocarbamatov s xantogenatom pri flotații mednomolibdenovih piritsoberaschih rud*. Tvetnie metalli 1985, No 10.
69. AKERMAN, P.K., HARRIS, G.H., ș.a. *Effect of alkyl substituents on performance of thionocarbamates as copper sulphide and pyrite collectors*. Reagents Miner. Ind. Pap, Conf. Rome 18—21 sept. 1984 (După R.J. Obogașcenie poleznych iscopaemih 1985. No 3, poz. 3D89).
70. UNGER, K.M., SMELTZER, D.V., *Mixed alchylthionocarbamates flotation collectors and ore dressing methods in which the collectors are employed*. Patent SUA No 4387034. (După R.J. Obogașcenie poleznych iscopaemih 1983, No 3, poz. 3D96P).
71. \* \* \* *Mercaptan based mineral collectors give effective nonferrous recovery rates*. Mining Journal, 1980, 294, No 7548. (După R.J. Obogașcenie poleznych iscopaemih 1980, No 7, poz. 7D109).
72. RIABOI, V.I., KRIVELEVA, E.D., ș.a., *K mehanizmu deistvia proizvodnih xantogenovoi chisloti pri flotații sulfidov*. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia, 1978, No 5.
73. DUDA, G., ILIE, P., SIMON, S., ș.a., *Procedeu pentru obținerea unor săruri de amoniu ale esterilor acidului ditionosforic*. Brevet RSR 83519/1983.
74. ILIE, P., *Izucenie uslovii flotaionnogo razdelenia monașita ot piroclora i țircona*. Dizertație, Moskva, 1964.
75. SCHUBERT, H., *Die rolle der struktur von Flotationsreagenzien für deren technologische Wirksamkeit*. Aufbereitung Technik 1978, No 3.
76. BERLINSCHII/ A.I., KLIUEVA, N.D., *O vzaimodeistvii oleinovo chisloti c calțievimi mineralami pri ih selectivnoi flotații*. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia, 1971, No 5.
77. MALIGHIN, B.V., NACHIDAİLO, T.V., *Necotorie voprosi skorosti flotații rud v jestkoi vode*. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia, 1985, No 3.
78. SETH VIDUR, KUMAR RAJENDRA, ARORA, S.C.D., BISWA, A.K., *Disodium dodecyl phosphate as a collector in the calcite-apatite mineral system*. Trans. Inst. Mining and Met., 1975, No 3. (După R.J. Gornoe delo-Obogașcenie poleznych iscopaemih, 1975, No 8).
79. WAKAMATSU, T., FUERSTEANU, D.W., *Effect of alkyl sulfonates on the wellability of alumina*. Trans. AIME, 1973, No 2.
80. BOGDANOV, O.S., MAXIMOV, I.I., PODNEK, A.K., IANIS, N.A., *Teoria i tehnologhia flotații rud*. Moskva, Izdatelstvo Nedra, 1980.
81. POLKIN, S.I., ADAMOV, E.V., PAI, K.M., LINNIK, K.M., *Issledovanie flotații mineralov pribrejnih rosspei kompleksobrazuiusim reagentom IM-50*. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia, 1974, No 5.
82. POLIAKOV, O.N., RIABOI, V.I., *Poverhnostnaia aktivnosti alchilghidrocarnovih chisloti i alchidroxamatov jeleza*. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia, 1976, No 2.

83. PUSCH, G., Alkylamin und Alkylpirifiniumhalogenide als Sammler für Quarz und sulfidische Minerale. Bergakademie, 1966, No 9.
84. SCHUBERT, H., SCHNEIDER, W., Über die wirkungsweise unpolarere und nichtionogener polar- unpolarer Zusatzstoffe bei Flotation. Al IX-lea Congres Internațional de preparare a substanțelor minerale utile. Praga, 1970.
85. KOTLIAREVSKY, I.L., ALFERIEV, I.S., KRASNUHIA, A.V., ș.a. Ne phosphoro-organic collectors for flotation of nonsulphide minerals. Reagents Miner. Int. Pap. Conf. Roma, 1984. (După R.J. Obogașcenie poleznih iscopaemih 1985, No 3, poz 3D101).
86. FORD, D.N., BRAUN, A.R., Phosphonic acid derivatives as collecting agents in froth flotation. Patent Australia No 5345592. (După R.J. Obogașcenie poleznih iscopaemih 1985, No 3, poz. 3D104P).
87. CODD, D., Tin flotation amino-phosphonic acid demonstrates a high selectivity for cassiterite. Engineering and Mining Journal, 1984, No 10.
88. PARLAN, R., BRESSON, C., Gold flotation with mercaptan and imidazoline. Patent SUA 4424122. (După R.J. Obogașcenie poleznih iscopaemih, 1985, No 3, poz. 3D103P).
89. \* \* \* New chemical voots gold recovery. Mining Journal, 1983, 301, No 7732, 310. (După R.J. Obogașcenie poleznih iscopaemih 1985, No 3, poz. 3D88).
90. STEFANOVSKAIA, L.K., GREBNEV, A.N., PAVKIN, V.P., Svoistva i orimenenie pri flotații efirov sulfoiantarnoi chisloti. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia 1973, No 1.
91. GLEMBOTKII, A.V., ORLOV, A.M., ș.a., Efektivnii sobirатели pri flotații sulfidnih rud tvetnih blagorodnih metallov. Tvetnie Metallii, 1984, No 5.
92. KURKOV, A.V., JUKOV, D.A., ș.a., Primenenie trietanolaminovoi soli alchilsulfata v cacestve flotoreagenta. Tvetnie metalli, 1986, No 4.
93. LEONOV, S.D., LAVROV, V.I., ș.a., Sintez i flotaționie svoistva vodorastvorimih poli-alei na osnove vinilovih efirov glicolei. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia, 1974, No 3.
94. CIJEN IUN LUN, Dizertație, Moscova, 1962.
95. EIGELES, M.A., Reagenti regulatori vo flotaționnom protesse. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1977.
96. \* \* \* Cercetări ale procesului de flotație prin metode ale fizicii corpului solid, radiochimice și fizico-chimice. Studii ICPMMN Baia Mare, 1977—1980.
97. RALSTON, J., ALABASTER, P., HAELEY, T.W., Activation of zinc sulphide with Cu, Cd and Pb. Intern. J. Minerals Process, 1971, 7, No 4. (Eupă R.J. Obogașcenie poleznih iscopaemih 1981, No 5 poz. 5D97).
98. LARIN, W.K., SCHREITER, M., NEUDERT, A., Probleme privind activarea piritei cu ioni de cupru. Neue Bergbautechnik, 1982, No 6.
99. GLAZUNOV, L.A., MITROFANOV, S.I., Voprosi regulirovania protessa flotații polii metaliceshiih rud v zavisimosti ot stepeni ih ochislenia. In Veschestvennii sostav-obogatimosti mineralnogo siria. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1978.
100. GLAZUNOV, L.A., Reguliruemoie ochislenie sulfidnoi seri na mineralnoi poverhnosti sredstvo povislenia pokazatelei obogașcenia medisoderjashchiih rud. Tvetnie metalli 1983, No 11.
101. KIMBLE, K.B., PARLMAN, R.M., New Collectors for sulfide minerals. Mining Congress Journal, 1982, 68, No 11. — — —
102. \* \* \* Jtoghi Nauchi i tehnichi. Seria Obogașcenie poleznih iscopaemih Tom. 19, NINITI Moskva, 1985.
103. ILIE, P., Desorbția selectivă a oleatului de sodiu. Revista Minelor, 1967, No 8.

104. POSPELOV, N.D., BOCIAROV, V.A., *Primenenie sernistogo gaza v cacestve podaviteiia sulfidnih mineralov*. Tvetnie metalli, 1979, No 6.
105. KONEV, V.A., *Mehanizm deistvia sulfidnih complexov jeleza pri flotatii*. Obogashenie rud, 1966, No 2.
106. BOCIAROV, V.A., KOPILOV, V.M., KUROCICHINA, A.V., *ș.a.* Formivanie ionnogo sostava jidcoi faz i flotiruemosti sulfidnih mineralov v prisustvii serusoderjashchih modifikatorov. Tvetnie metalli, 1981, No 9.
107. ILIUVIEVA G.V., FUADTHA, *Vzaimodeistvie tiosulfatnih complexov medi s sulfidnimi mineralami*. Tvetnie metalli, 1985, No 3.
108. NEKRASCOV, B.D., SULGHINA, L.K., *Izucenie vozdeistvia necotoryh regulatorov na flotatii sfalerita, galenita i pirita*. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia, 1971, No 6.
109. ILIE, P., POPA, M., *Procedeu de separare a sulfurilor de plumb, cupru și zinc din concentratele de pirită*. Brevet RSR, nr. 51831, 1968.
110. SCEKALEVA, R.N., VERSININ, E.A., *ș.a.*, O deistvii modifikatorov pri bezkianidnoi flotatii medno tincovyh rud. Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia, 1976, No 2.
111. FROLOV, Iu.M., HAN, G.A., *ș.a.*, O sviazi ochislitel'novostanovitelnogo potentsiala sozdevaemogo  $\text{Na}_2\text{S}$ , desorbti i csantoghenata s poverhnosti sulfidov i ih flotiruemosti. Tvetnie metalli, 1973, No 3.
112. HAN, G.A., KUPEEVA, R.D., *O povedenii csantoghenata v usloviah desorbti ego s poverhnosti mineralov*. Izv. VUZ Tvetnaia Metallurgia, 1977, No 2.
113. HAN, G.A., SOROCHEV, L.V., KUPEEVA, R.D., *O vibore parametra optimizatii protessa desorbti csantoghenata s poverhnosti mineralov collectivnogo concentrata*. Izv. VUZ Tvetnaia Metallurgia, 1979, No 6.
114. KONEV, V.A., ACHEEVA, T.F., *ș.a.* O zamene tincovogo cuporosa i ciasti tianida tincatom pri obogashenii rud Belousovscogo mestorojdenia. Izv. VUZ Tvetnaia Metallurgia, 1972, No 2.
115. KONEV, V.A., *Vlianie fiziko-himicescogo sostoiania depressora na flotatii sfalerita*. Izv. VUZ Tvetnaia Metallurgia, 1972, No 6.
116. BRITON, D., HAYER, I., PREDALI, I., *Characterization by ESCA of surface compounds of fine pyrite during the flotation process*. „Fine Particles Process Proc. Int. Symp. Las Vegas, Nov. 1980“ New York 1980. (După R.J. Obogashenie poleznyh iscopaemih 1982, No 1, poz. 1D90).
117. KOPILOV, V.M., BOCIAROV, V.A., RISCHIN, M.Ia., *Ob izmenenii poverhnostnih soedinenii na halcopirite i halcozine pri ochislitel'noteplovoi obrabotke*. Tvetnie metalli 1979, No 6.
118. KUBOTA, T., YOSHIDA, M., *ș.a.* O metodă nouă de separare a concentratelor de plumb-cupru prin creșterea temperaturii tulburelii. Al 11-lea Congress Internațional de preparare a minereurilor, 1975. (După E.I. Obogashenie poleznyh iscopaemih 1975, No 3).
119. ILIE, P., KATZ, I., *ș.a.*, Oxidarea selectivă a mineralelor, mijloc de perfecționare a procedurii de separare a concentratelor colective. Revista Minelor, 1980, No 6.
120. EIGHELES, M.A., LIPPA, L.A., *Osobennosti depressiruiushcogo deistvia polifosfatov pri flotatii fliuorit-calzit soderjashchih rud*. Izv. VUZ Tvetnaia Metallurgia, 1974, No 1.
121. CHANGEN. L.I., YONGXIN, LU., *Aplication of process mineralogy to study of flotation mehanism*. 15 Congr. Intern. Minerallurgy, Cannes, 1985.
122. BELOUSOV, A.M., BERGER, G.S., *Oborotnoe vodosnabjenie na obogetitelnih fabrichah tsvetnoi metallurgii*. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1977.
123. BALDAUF, H., *Ein Beitrag zum Wirkungsmechanis us hydrophillerendrer organischer stoffe bei der Flotation*. Freiberg Forschungsh, 1980, A, No 619.
124. GLEMBOTCHII, O.V., MITROFANOV, S.I., DAVIDOVA, L.M., *ș.a.*, Flotația sulfidov bez sobiratelia v prisustvii tiomocevinii. Tvetnie metalli, 1983, No 11.
125. EROKIN, Iu.I., SIMONENKO, R.G., STRELSKAIA, L.A., POLTARANINA, T.F., *Primenenie azota v protesse desorbti sobiratelia s poverhnosti sulfidov collectivnogo concentrata*. Tvetnie metalli, 1985, No 9.

Control științific: dr. ing. Mircea Guran

Redactor: ing. Mariana Cheptea

Tehnoredactor: Olimpiada Nistor

Coperta: Simona Dumitrescu

Bun de tipar: 00.00.1989; Coli tipar: 13,75

C.Z.: 622.7

---

ISBN 973-31-0153-2

ISBN 973-31-0154-0



Tiparul executat sub comanda nr. 43  
la I. P. „Filaret”, str. Fabrica de chibrituri  
nr. 9-11, București  
Republica Socialistă România

LEI 25

ISBN 973-31-0154-0

ISBN 973-31-0153-2